

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

А. В. Лапінський, О. І. Янушевська, І. В. Косогіна

ПРИКЛАДНІ РОЗДІЛИ ХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН ЛАБОРАТОРНИЙ ПРАКТИКУМ

*Рекомендовано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського
як навчальний посібник для студентів,
які навчаються за спеціальністю І61 «Хімічні технології та інженерія»,
спеціалізацією «Хімічні технології неорганічних речовин та водоочищення»*

Київ
КПІ ім. Ігоря Сікорського
2019

Рецензент: Черьопкина Р.І., кандидат технічних наук, доцент, доцент,
КПІ ім. Ігоря Сікорського

Відповідальний редактор: Астрелін І. М., доктор технічних наук, професор

*Гриф надано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського (протокол №10 від 20.06.2019р.)
за поданням Вченої ради хіміко-технологічного факультету (протокол № 5 від 29 . 05 .2019р.)*

Електронне мережне навчальне видання

Лапінський Андрій Вікторович, канд. техн. наук, старший викладач
Янушевська Олена Іванівна, канд. техн. наук, асистент
Косогіна Ірина Володимирівна, канд. техн. наук, доцент

ПРИКЛАДНІ РОЗДІЛИ ХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН ЛАБОРАТОРНИЙ ПРАКТИКУМ

Назва: Прикладні розділи хімічної технології неорганічних речовин. Лабораторний практикум. [Електронний ресурс]: навч. посіб. для студ. спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія», спеціалізації «Хімічні технології неорганічних речовин та водоочищення» /А.В. Лапінський, О.І. Янушевська, І.В. Косогіна; КПІ ім. Ігоря Сікорського. – Електронні текстові дані (1 файл: 1,55 Мбайт). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2019. – 54 с.

Анотація

Матеріал, викладений в електронному навчальному виданні, забезпечує повноцінне виконання лабораторних занять, які включають завдання з базових розрахунків хіміко-технологічних процесів виробництва неорганічних речовин, а саме: розрахунок ступеня перетворення, масової частки речовин, виходу продукту, матеріального балансу тощо. Студенти мають виконувати лабораторні роботи у складі бригад (2÷4 студентів) за різними вихідними даними, які вони отримують у викладача. Виконання розрахунків конкретних технологічних процесів сприятиме розвитку інженерного, аналітичного і творчого мислення у майбутніх бакалаврів, набуття ними системних та професійних компетенцій з рішення питань екологічної безпеки.

© А.В. Лапінський, О.І. Янушевська, І.В. Косогіна, 2019

© КПІ ім. Ігоря Сікорського

ЗМІСТ

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 1 Одержання мідного купоросу із міді та сульфатної кислоти.....	5
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 2 Синтез коагулянту – гідроксохлориду алюмінію.....	13
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №3 Одержання йодиду калію.....	23
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №4 Одержання хроматів окислювальним випалюванням хромітів.....	30
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №5 Одержання тіосульфату натрію сульфідним методом.....	37
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №6 Одержання аміачної селітри.....	46

ВСТУП

Лабораторний практикум з дисципліни «Прикладні розділи хімічної технології неорганічних речовин» проводиться на четвертому році підготовки бакалаврів спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія і є одним з основних у відповідному навчальному плані.

Навчальна дисципліна «Прикладні розділи хімічної технології неорганічних речовин» займає важливе місце у формуванні світогляду сучасного фахівця спеціалізації Хімічні технології неорганічних речовин та водоочищення і є завершальною в навчанні фахівців з хімічних технологій неорганічних речовин для бакалаврів. Лабораторний практикум дисципліни «Прикладні розділи хімічної технології неорганічних речовин» потребує від студентів теоретичних знань багатьох дисциплін, а саме «Прикладна хімія», «Хімічна технологія неорганічних речовин», «Загальна та неорганічна хімія», «Загальна хімічна технологія», «Процеси і апарати хімічних виробництв»,.

Матеріал даного навчального посібника викладений у відповідності з Програмою дисципліною «Прикладні розділи хімічної технології неорганічних речовин». Навчальний посібник може використовуватись студентами при підготовці до лабораторних занять, а також при підготовці до контрольних робіт та екзамену з предметів, пов'язаних з загальною хімічною технологією і технологією неорганічних речовин.

Навчальний посібник містить теоретичні відомості, що включають фізико-хімічні основи технологічних процесів та огляд сировинної бази.

Матеріали навчального посібника складено з урахуванням необхідності виконання студентами серії типових хімічних аналізів, які використовуються в реальних виробництвах і технологічних розрахунків на їх основі. Такий підхід дає можливість набуття студентами додаткових компетентностей, необхідних для освітньо-кваліфікаційного рівня «бакалавр» в сфері виробництва мінеральних добрив та технології зв'язаного азоту.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 1

ОДЕРЖАННЯ МІДНОГО КУПОРОСУ ІЗ МІДІ ТА СУЛЬФАТНОЇ КИСЛОТИ

Мета роботи: дослідження процесу взаємодії міді з розбавленою сульфатною кислотою для отримання розчину мідного купоросу. Визначення ступеню перетворення міді.

1.1 Короткі теоретичні відомості

Мідний купорос, або сульфат міді $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – сіль яскраво-синього кольору. При нагріванні на повітрі за температури 30°C частково зневоднюється і переходить у триводний сульфат міді блакитного кольору, а за температури вище 150°C повністю втрачає воду. Зневоднений сульфат міді добре поглинає воду за звичайних умов, саме цю його здатність використовують у техніці для осушки інших речовин.

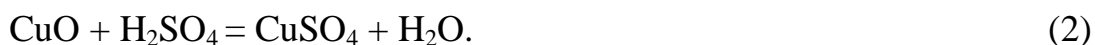
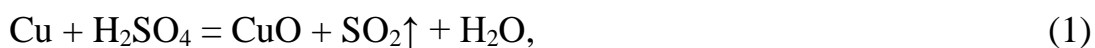
Мідний купорос знаходить широке використання у промисловості та сільському господарстві. Як і багато інших солей міді – купорос міді токсичний. У сільському господарстві він застосовується для захисту рослин від шкідників, у боротьбі із різними захворюваннями і є складовою бордоської рідини (суміш CuSO_4 і $\text{Ca}(\text{OH})_2$) і препарату АБ. У фарбувальному виробництві мідний купорос використовується як травильна рідина, а у гальванотехніці – для покриття металів шаром міді.

Одним з альтернативних методів одержання мідного купоросу у промисловості є електрохімічний метод. Електроліз розведеної сульфатної кислоти (10%) з використанням мідних електродів проводять в електролізних ваннах ящикового типу за температури 333 K . При проходженні електричного струму відбувається розчинення аноду і утворення мідного купоросу. Анод розташовується на дні ванни і являє собою сплавлені обрізки міді. Недоліком цього процесу є проходження зворотної реакції – відновлення міді на катоді. Для уникання процесу відновлення міді розчин в електролізері примусово направляється від катода до аноду. Під час проведення електролізу з розчинним

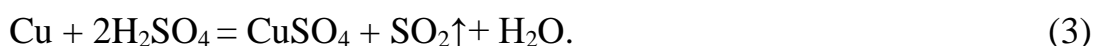
мідними анодом в розчині сульфату натрію у електролізері з діафрагмою можна одночасно отримувати мідний купорос та їдкий натр без витрати сульфатної кислоти.

У промисловості основною сировиною для отримання мідного купоросу $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ є сульфатна кислота та мідь (мідний брухт, відходи металообробної промисловості – металеві ошурки, а також відходи кольорової металургії). На перебіг реакції взаємодії міді із сульфатною кислотою впливає концентрація кислоти. Концентрована сульфатна кислота за кімнатної температури практично не взаємодіє з міддю, при нагріванні швидкість розчинення міді зростає.

Процес описується наступними рівняннями реакцій:



Сумарна реакція:

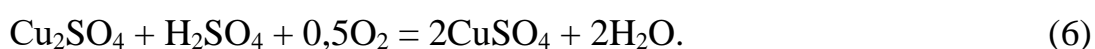


Здійснювати цей процес з метою промислового отримання мідного купоросу недоцільно, оскільки частина сульфатної кислоти перетворюється у нецільовий продукт (SO_2) у мольному співвідношенні до CuSO_4 – 1:1. Крім того, процес відбувається за відносно високої температури (не нижче за $200\text{ }^\circ\text{C}$), що енергетично невигідно.

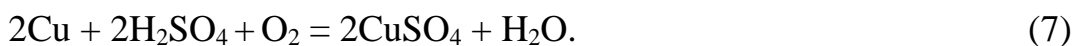
Розведена сульфатна кислота практично не взаємодіє з міддю, але в присутності кисню повітря швидкість реакції значно зростає та проходить за такою схемою:



Сульфат Cu(I) , що утворюється за реакцією 5 вступає у взаємодію з киснем:



Сумарна реакція взаємодії міді із сульфатною кислотою:



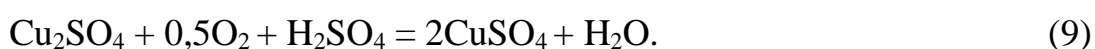
Загальна швидкість процесу лімітується найбільш повільною його стадією – реакцією 4. Це пояснюється малою розчинністю кисню в сульфатній кислоті та повільною його дифузією до поверхні міді. Таким чином, доступ кисню до поверхні міді утруднений. До того ж біля поверхні частинок міді існує тонкий шар малорухомої рідини, крізь який кисню важче за все проникнути. Цей шар міцно утримується силами адсорбції і тому швидкість процесу окиснення і розчинення міді визначається швидкістю підводу кисню до поверхні частинок міді. Всі заходи, які поліпшують транспортування кисню повітря до поверхні міді, пришвидшують процес розчинення. Розглянемо основні умови, які впливають на швидкість процесу розчинення міді:

1.1.1 *Збільшення площі поверхні міді.* Збільшенню площі взаємодії реагентів сприяє використання гранульованої міді. У виробництві мідного купоросу використовують також лом у вигляді шматків відходів прокатної міді, мідні ошурки. Використання ж гранульованої міді збільшує площу контакту реакційної маси, що пришвидшує перебіг реакції.

1.1.2. *Вплив вмісту мідного купоросу в розчині.* Процес дифузії значно прискорюється, коли в розчині сульфатної кислоти вже міститься мідний купорос, який відіграє роль транспортувальника кисню. При цьому полегшується окиснення міді. Сульфат Cu(II) відновлюється міддю до Cu₂SO₄:



Потім Cu₂SO₄ окиснюється киснем за схемою:



Частина отриманого сульфату Cu(II) знову переходить в сульфат Cu(I), який знов окиснюється киснем повітря і т. д.

З іншого боку, подальше збільшення концентрації CuSO₄ у розчині зменшує розчинність кисню. Тому при збільшенні концентрації CuSO₄ швидкість розчинення міді спочатку збільшується за рахунок утворення та накопичення Cu₂SO₄, а потім зменшується внаслідок нестачі кисню.

1.1.3. *Вплив температури.* Підвищення температури прискорює розчинення міді, але одночасно зменшує розчинність кисню, яка суттєво

зменшується за температури 363 К, що уповільнює процес окиснення міді. Оптимальним температурним інтервалом взаємодії міді із сульфатною кислотою є 348 – 353 К, за цих умов на окиснення міді використовується приблизно 25 % кисню, який надходить з повітрям.

2.1 Експериментальна частина

Хід роботи

2.1.1 Для приготування робочого травильного розчину розрахувати кількість сульфатної кислоти (H_2SO_4) та мідного купоросу ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (п. 3, 4). Концентрація кислоти становить від 100 г/дм³ до 120 г/дм³ (**задає викладач**), концентрація купоросу – від 80 г/дм³ до 90 г/дм³ (**задає викладач**). Приготувати робочий травильний розчин сульфату міді згідно з п. 5.

2.1.2. Відміряти мірним циліндром 80 см³ приготованого робочого травильного розчину і перенести його до краплинної лійки. Решту робочого розчину залишити для аналізу на початкову концентрацію CuSO_4 .

2.1.3. Встановити задану температуру 348 – 353 К у термостаті (див. рис. 1).

2.1.4. У реактор завантажити 1 г подрібненої міді, зваженої на технічних терезах.

2.1.5. Додати із краплинної лійки приблизно 1/3 робочого травильного розчину в реактор.

2.1.6. Увімкнути компресор и розпочати відлік часу синтезу CuSO_4 , постійно контролюючи температуру у термостаті.

2.1.7. Через 20 хв повільно додати в реактор з краплинної лійки ще 1/3 від вихідного об'єму робочого травильного розчину.

2.1.8. Через 20 хв додати в реактор решту робочого травильного розчину і продовжувати процес отримання CuSO_4 ще 30 хв.

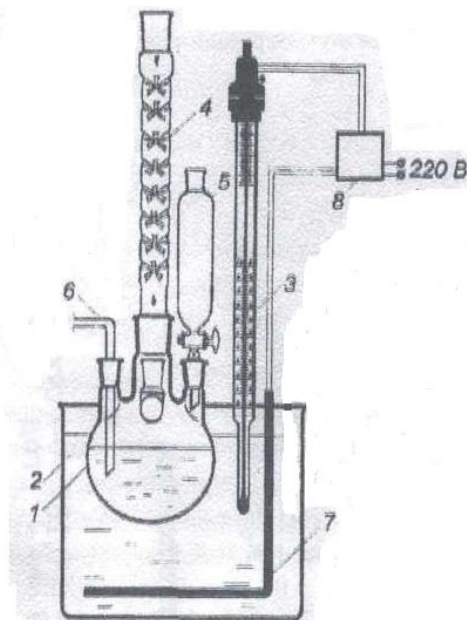


Рис.1.1. Схема установки для одержання мідного купоросу: реактор (1); термостат (2); контактний термометр (3); зворотний холодильник (4); крапельна воронка (5); подача повітря від компресора (6); підігрівач (7); терморегулятор (8)

2.1.9. Вимкнути установку, витягнути реактор з термостату і дати охолонути.

2.1.10. Охолоджений розчин перенести в мірний циліндр і, в разі потреби, довести об'єм до 80 см³.

2.1.11. Провести розрахунки згідно п.п. 6.1, 7.1.

3.1 Розрахунок кількості сульфатної кислоти для приготування робочого травильного розчину

Розрахунок кількості сульфатної кислоти, яка необхідна для приготування робочого травильного розчину ($v(\text{р-ну}) = 0,1 \text{ дм}^3$; $C(\text{H}_2\text{SO}_4)$ – задає викладач (див. п. 2.1.1)), проводити з урахуванням густини вихідної концентрованої (92 %) сульфатної кислоти ($\rho(\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{конц}} = 1824 \text{ г/дм}^3$). Об'єм вихідної концентрованої сульфатної кислоти розрахувати за формулою:

$$v(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{a}{0,92 \cdot 1824}, \text{ дм}^3, \quad (10)$$

де a – маса сульфатної кислоти в робочому розчині об'ємом 0,1 дм³, г.

4.1 Розрахунок маси мідного купоросу для приготування робочого травильного розчину

Розрахунок маси мідного купоросу для приготування робочого травильного розчину ($v(\text{р-ну}) = 0,1 \text{ дм}^3$; $C(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ – задає викладач (див. п. 2.1.1)), проводити з урахуванням використання кристалогідрату мідного купоросу за формулою:

$$m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = \frac{b \cdot M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})}{M(\text{CuSO}_4)}, \text{ г}, \quad (11)$$

де $M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ та $M(\text{CuSO}_4)$ – молярні маси відповідно $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ та CuSO_4 , г/моль;

b – маса мідного купоросу в робочому розчині об'ємом $0,1 \text{ дм}^3$, г.

5.1 Приготування робочого травильного розчину

5.1.1 Зважити на технічних терезах розраховану кількість мідного купоросу ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) та перенести до мірної колби ємністю 100 см^3 .

5.1.2. У мірну колбу з $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ додати $40 - 50 \text{ см}^3$ дистильованої води.

5.1.3. Ретельно перемішати до повного розчинення солі.

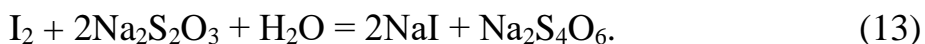
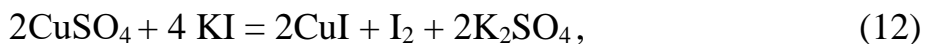
5.1.4. Обережно додати малими порціями розрахований об'єм концентрованої сульфатної кислоти.

5.1.5. Дати розчину в колбі охолонути до кімнатної температури і довести до мітки дистильованою водою. Забороняється до кристалів мідного купоросу додавати спочатку сульфатну кислоту, а потім воду. *З міркувань техніки безпеки необхідно вливати концентровану сульфатну кислоту у воду, а не навпаки!!!*

6.1 Визначення концентрації мідного купоросу в вихідному та одержаному розчинах

Вміст CuSO_4 у вихідному та отриманому розчинах визначається за йодометричною методикою, яка базується на реакції відновлення міді(II) до міді(I) йодидом калію і титруванні йоду, що виділився, розчином тіосульфату

натрію [3]:



6.1.1. Відібрати 10 см^3 робочого травильного розчину мірною піпеткою (V_n) і розвести у мірній колбі ємністю 200 см^3 (V_k). З отриманого розчину мірною піпеткою відібрати аліквоту 10 см^3 (V_a) і перенести у дві конічних колби для титрування ємністю 250 см^3 , додати 3 – 4 г йодиду калію, перемішати та залишити на 10 – 15 хв у темному місці.

6.1.2. Титрувати йод, який виділився, розчином тіосульфату натрію ($C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$) до появи світло-жовтого забарвлення розчину. Після цього додати 2 – 3 см^3 розчину крохмалю та продовжувати титрування до повного знебарвлення розчину. *Обов'язково провести два паралельних титрування!!!*

6.1.3. Вміст отриманого CuSO_4 обчислити згідно формули:

$$C(\text{CuSO}_4) = \frac{V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M(\text{CuSO}_4)}{V_a} \cdot \frac{V_k}{V_n}, \text{ г/дм}^3, \quad (14)$$

де $V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ – об'єм розчину тіосульфату натрію ($0,1 \text{ моль-екв/дм}^3$), використаний на титрування аліквоти аналізованого розчину, см^3 ;

$C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ – концентрація тіосульфату натрію, моль-екв/дм^3 ;

$M(\text{CuSO}_4)$ – молярна маса CuSO_4 , г/моль .

7.1 Технологічні розрахунки

Зміну концентрації CuSO_4 у робочому травильному розчині розрахувати згідно формули:

$$\Delta C(\text{CuSO}_4) = C(\text{CuSO}_4)_{\text{вих}} - C(\text{CuSO}_4)_{\text{отрим}}, \text{ г/дм}^3 \quad (15)$$

де $C(\text{CuSO}_4)_{\text{вих}}$ – концентрація CuSO_4 у вихідному робочому травильному розчині, г/дм^3 ;

$C(\text{CuSO}_4)_{\text{отрим}}$ – концентрація CuSO_4 у робочому травильному розчині по закінченню процесу травління, г/дм^3 .

Ступінь розчинення міді α (%) розрахувати за формулою:

$$\alpha = \frac{C(\text{CuSO}_4)_{\text{вих}} - C(\text{CuSO}_4)_{\text{отрим}}}{C(\text{CuSO}_4)_{\text{вих}}} \cdot 100\% . \quad (16)$$

Обґрунтувати значення отриманого ступеню розчинення міді у висновках до лабораторної роботи.

8.1 Заходи безпеки

8.1.1. Ретельно дотримуватися правил роботи із кислотами. Під час приготування робочого розчину *пам'ятайте, що концентровану сульфатну кислоту необхідно обережно приливати у воду!!!*

8.1.2. Перед початком роботи перевірити заземлення установки. Не залишати установку у робочому стані без нагляду. Використані розчини солей міді зливати у спеціальну ємність для подальшої утилізації.

9.1 Контрольні запитання

- 9.1.1. Охарактеризуйте фізико-хімічні властивості міді та її сполук.
- 9.1.2. Яку сировину використовують для виробництва мідного купоросу?
- 9.1.3. Назвіть способи виробництва мідного купоросу.
- 9.1.4. Обґрунтуйте вибір оптимального технологічного режиму розчинення міді у сульфатній кислоті.

Список рекомендованої літератури

1. Вассерман И. М. Производство минеральных солей / И. М. Вассерман – Л.: Гозхимиздат, 1954. – 350с.
2. Позин М. Е. Технология минеральных солей / М. Е. Позин М.Е. – Л.: Химия, 1974. – 792с.
3. Справочник сернокислотчика / Под ред. К. М. Малина. – М.: Химия, 1971. – 744с.
4. ГОСТ 19347-84. Купорос медный. Технические условия.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 2
СИНТЕЗ КОАГУЛЯНТУ – ГІДРОКСОХЛОРИДУ АЛЮМІНІЮ
МЕТОДОМ РОЗЧИНЕННЯ МЕТАЛЕВОГО АЛЮМІНІЮ
В ХЛОРИДНІЙ КИСЛОТІ

Мета роботи: дослідження технологічних характеристик одержання коагулянту на основі частково гідролізованих хлоридів алюмінію з відходів виробництва – металічного алюмінію.

2.1 Короткі теоретичні відомості

Для очищення природних та промислових стічних вод від завислих забруднюючих речовин, які знаходяться в колоїдному стані використовується коагуляція.

Забруднена вода є гетерогенною системою, де в дисперсійному середовищі (воді) розподілена дисперсна фаза у вигляді колоїдних частинок. Останні являють собою дрібні агрегати, які мають велику питому поверхню и значну поверхневу енергію. Колоїдні частинки мають однаковий електричний заряд, що призводить до їх електростатичного відштовхування одна від одної. Наявністю у колоїдних частинок однойменних зарядів, яка заважає їм з'єднуватися в більш великі агрегати, пояснюється агрегативна стійкість колоїдних систем. З іншого боку, агрегативну стійкість колоїдних систем можна пояснити тим, що навколо колоїдних часток можуть утворюватися тісно пов'язані з ними сольватні оболонки із молекул розчинника. Таким чином, агрегативна стійкість – це здатність колоїдної системи зберігати певну ступінь дисперсності.

Для руйнування агрегативної стійкості системи та видалення з нього завислих домішок використовують спеціальний фізико-хімічний метод – освітлення, суть якого полягає у введенні до колоїдної системи коагулянтів – солей металів, здатних до гідролізу.

Частіше всього – це солі алюмінію і заліза, а також солі інших багатовалентних катіонів (магнію, титану). Коагулянти гідролізують з утворенням золь гідрооксидів, які мають розвинену і заряджену поверхню.

Золі (рос. золи, англ. sols, нім. Sole) – дисперсні системи, найдрібніші частинки будь-якої речовини в рідкому, твердому чи газоподібному середовищі. Золі з водним середовищем називають гідрозолями, з органічним середовищем – органозолями.

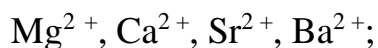
Як коагулянти використовують солі сильних кислот та слабких основ. При введенні у водний колоїдний розчин коагулянту відбувається його частковий гідроліз, в результаті якого утворюються заряджені полівалентні іони. До їх поверхні за рахунок електростатичних сил притягуються заряджені колоїдні частинки. Таким чином утворюються так звані міцели, які складаються з ядра (полівалентного іону) і багатошарової оболонки з колоїдних частинок. Візуально це можна спостерігати як процес утворення пластівців, які відповідно укрупнюються до таких маси і розміру, що під впливом гравітаційних сил здатні седиментувати. Фільтрування таких осадів також значно полегшується. З будови міцел ясно, що коагулюючі властивості мають тільки ті іони, заряд яких протилежний заряду колоїдних частинок.

Та мінімальна концентрація електроліту в колоїдному розчині, яка спричиняє перебіг в ньому процесу явної коагуляції, називається порогом коагуляції даного електроліту. Вона вимірюється у ммоль/дм³ або у моль/м³ і позначається – γ . Величину, зворотну порогу коагуляції, називають коагулюючою здатністю і позначають – P ($P = 1/\gamma$).

Так, коагуляцію золь з негативно зарядженими частинками викликають катіони електроліту, а золь із позитивно зарядженими частинками – його аніони.

У 1882 р Г. Шульц, а дещо пізніше і М. Гарді показали, що коагулююча здатність електроліту безпосередньо залежить від значення заряду іону (катіону/аніону), що утворює міцелу. Причому, зі збільшенням величини заряду іона на одиницю його коагулююча здатність зростає в 10 і більше разів. Така

закономірність отримала назву – правило Шульца-Гарді і має наближений характер. Це пов'язано з тим, що крім заряду іону на коагулюючу здатність електроліту впливає і ряд інших чинників: природа катіону, його радіус і здатність до сольватації (гідратації у водному середовищі). У іонів з однаковою величиною заряду коагулююча здатність зростає зі збільшенням їх радіусу і зменшенням ступеня сольватації. За цією ознакою іони розташовують в так звані ліотропні ряди Гофмейстера:



Як коагулянти у практиці водоочищення найбільш широкого вжитку набули солі Al, Fe(II) та Fe(III). Солі алюмінію використовуються у муніципальній водопідготовці питної води, вони є безбарвними, малотоксичними і недорогими. Із хлорвмісних сполук алюмінію найбільш ефективно використовують для очищення води пентагідроксохлорид алюмінію $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$. При використанні цього коагулянту інтенсифікується процес утворення пластівців і пришвидшується седиментація осадів. Гідроксохлорид алюмінію забезпечує утворення великих пластівців, які швидко седиментують. Завдяки наявності у складі коагулянту хлорид-іонів, гідроксохлорид алюмінію в процесі гідролізу утворює стійкі коагуляційні структури, які не руйнуються при перемішуванні. Крім того, хлориди знижують водоутримуючу здатність частинок золю гідроокису, що сприяє коагуляції. Витрата гідроксохлориду алюмінію в порівнянні з сульфатом алюмінію на 25 – 30 % нижча, при досягненні однакового ефекту очищення від завислих частинок. До того ж, зона оптимальних значень рН суттєво розширюється, особливо в бік низьких рН, через зменшення кількості протонів, що утворюються в процесі гідролізу.

Частково гідролізовані коагулянти потребують меншої кількості лугів для утворення гідроксиду, тому вони придатні для очищення води з низьким лужним резервом. Крім того, при використанні гідроксохлоридів алюмінію

зменшується засолювання очищеної води внаслідок зниженого вмісту хлорид-іонів у коагулянтах такого типу.

Виходячи із зазначеного вище зрозуміло, що пентагідроксохлорид алюмінію більш перспективний реагент для очищення води, ніж традиційний коагулянт – сульфат алюмінію. Ідентифіковано декілька десятків продуктів гідролізу хлориду алюмінію, однак до реально виділених у твердому стані солей відносяться сполуки складу: $[\text{Al}_2(\text{OH})_5]\text{Cl}$, $[\text{Al}_3(\text{OH})_8]\text{Cl}$ і $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}]\text{Cl}_7$.

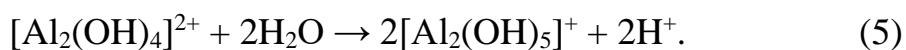
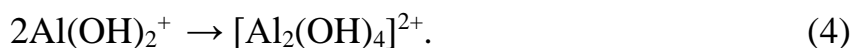
Гідроліз на прикладі пентагідроксохлориду алюмінію можна представити у вигляді сумарних реакцій:



Суть способів отримання основних хлоридів алюмінію зводиться до спрямованого процесу гідролізу за схемою:



Подальша взаємодія продуктів гідролізу між собою призводить до утворення полімерних гідроксосполук типу:

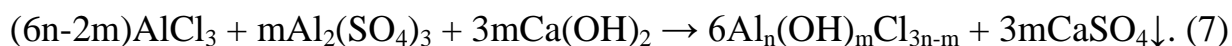


У промисловості гідроксохлоридні алюмінієві коагулянти одержують різними методами, основними є такі:

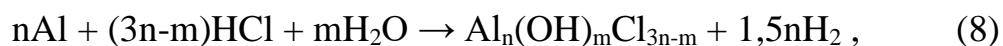
– взаємодія надлишку гідроксиду алюмінію з недостатньою кількістю хлоридної кислоти:

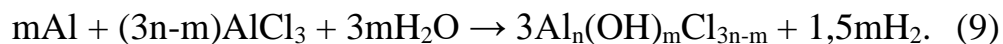


– часткове вилучення з розчину сульфат-аніонів методом осадження у вигляді сульфату кальцію вапняним молоком:

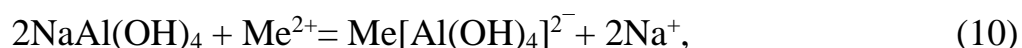


– розчинення надлишку металевого алюмінію в хлоридній кислоті або в розчині хлориду алюмінію за підвищених температур (90 – 105 °C):



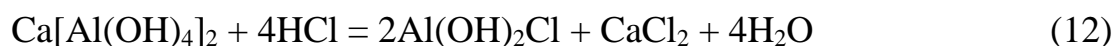
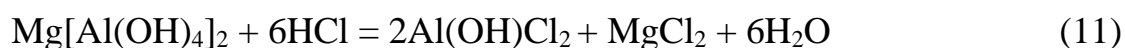


Відомий також альтернативний метод одержання гідроксохлориду алюмінію з використанням гідроксоалюмінат натрію ($\text{NaAl}(\text{OH})_4$), який, як відомо, є досить доступним реагентом. Він одержується у великих кількостях як проміжний продукт у виробництві глинозему та алюмінію, крім того значні об'єми цього продукту утворюється при лужному травленні металевого алюмінію під час його обробки. Розроблено методи одержання гідроксохлоридів із доступного гідроксоалюмінату натрію. Метод синтезу оснований на переведенні гідроксоалюмінату натрію в нерозчинні у воді гідроксоалюмінати кальцію та магнію. При цьому можна використовувати розчини гідроксоалюмінату натрію різної концентрації, тому що при використанні солей кальцію та магнію можна вилучати гідроксоалюмінат натрію з розведених розчинів. Це важливо при використанні відходів лужного травлення алюмінію.

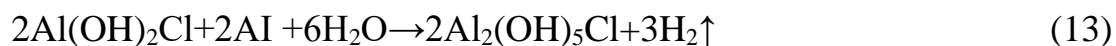


де $\text{Me} - \text{Mg}^{2+}; \text{Ca}^{2+}$.

Отримання гідроксохлоридів алюмінію при безпосередній взаємодії соляної кислоти з алюмінатом натрію ускладнюється утворенням гідроксиду алюмінію, що погано розчиняється в соляній кислоті навіть при тривалому нагріванні. Гідроксоалюмінати кальцію та магнію легко взаємодіють з розчином соляної кислоти з утворенням гідроксохлоридів алюмінію. При цьому при використанні гідроксоалюмінату магнію утворюється 1/3 гідроксохлорид алюмінію, а у випадку гідроксоалюмінату кальцію – 2/3 гідроксохлорид алюмінію:



Розроблено метод отримання високоосновного 5/6 гідроксохлориду алюмінію шляхом взаємодії металевого алюмінію з 2/3 гідроксохлоридом алюмінію. Процес перебігає за реакцією 13:



Ступінь основності гідроксохлоридного алюмінієвого коагулянту визначається як відношення кількості груп OH^- до кількості атомів алюмінію в брутто-формулі коагулянту. Для зменшення пасивації алюмінію процес ведуть без доступу кисню.

2.2 Експериментальна частина

Хід роботи

2.2.1. Концентрацію ($\omega(\text{HCl})$ – масова частка) та об'єм робочого розчину хлоридної кислоти ($v(\text{HCl})_{\text{р-ну}}$), необхідної для синтезу коагулянту, **задає викладач**. Значення густин концентрованої та розведеної хлоридної кислоти взяти у довіднику. Ґрунтуючись на концентрації та об'ємі робочого розчину хлоридної кислоти, обчислити масу алюмінію (п. 3.2) і об'єм концентрованої хлоридної кислоти (п. 4), необхідних для одержання коагулянту.

2.2.2. Приготувати робочий розчин хлоридної кислоти. У мірну колбу залити розрахований об'єм концентрованої хлоридної кислоти, відміряний мірним циліндром, і довести дистильованою водою до позначки заданого об'єму колби.

2.2.3. Процес одержання гідроксохлоридного алюмінієвого коагулянту здійснюють на лабораторній установці періодичної дії в умовах надлишку металевого алюмінію. Гідроксохлорид алюмінію одержують у термостійкому реакторі 1 (скляній колбі), до якого під'єднаний зворотній холодильник 2. Реакційну суміш підігрівають до температури кипіння на електроплитці закритого типу 3. Установку монтують на штативі 4 (див. рис. 1).

Після перемішування заданий об'єм робочого розчину перенести в реактор 1, додати розраховану та зважену кількість алюмінієвих ошуркок. Реактор ущільнити пробкою зі зворотним водяним холодильником 2 і закріпити на поверхні холодної електроплитки, включити охолоджувальну воду та електроплитку.

2.2.4. Під час нагрівання реакційної суміші можливе бурхливе виділення водню з подальшим зменшенням його інтенсивності. Реакційну суміш

кип'ятити протягом 1,5 год, після чого слід припинити нагрівання реактора і, не відключаючи зворотного холодильника, охолодити реактор спочатку на повітрі, а потім під струменем води.

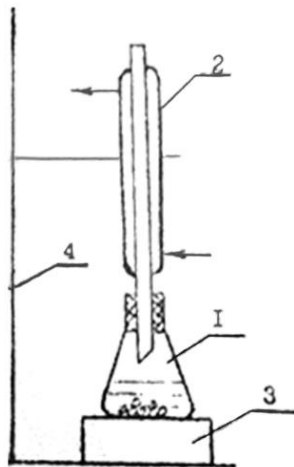


Рис.2.1. Схема лабораторної установки синтезу гідроксохлориду алюмінію:

термостійкий реактор (1); холодильник (2);
електроплитка закритого типу (3); штатив (4)

2.2.5. Відфільтрувати реакційну суспензію і виміряти об'єм одержаного розчину гідроксохлориду алюмінію мірним циліндром.

2.2.6. Визначити густину розчину гідроксохлориду алюмінію з використанням пікнометра (п. 2.5).

2.2.7. Проаналізувати розчин гідроксохлориду алюмінію на вміст алюмінію і знайти основність одержаного коагулянту (п. 2.6).

2.3 Розрахунок кількості алюмінію

Масу алюмінію, необхідну для одержання гідроксохлориду алюмінію із врахуванням основності (задає викладач), обчислити із використанням стехіометричного рівняння 8:

$$m(Al) = \frac{a \cdot M(Al) \cdot \nu(HCl) \cdot \rho(HCl) \cdot \omega(HCl)}{b \cdot M(HCl)}, \text{ г} \quad (14)$$

де а, b – стехіометричні коефіцієнти перед Al та HCl в рівнянні 8;

$M(\text{Al})$, $M(\text{HCl})$ – молярні маси Al та HCl відповідно;

$v(\text{HCl})$ – об'єм робочого розчину HCl, см^3 ;

$\omega(\text{HCl})$ – масова частка HCl, част. од.;

$\rho(\text{HCl})$ – густина розчину HCl з масовою часткою $\omega(\text{HCl})$, г/см^3 ;

2.4 Розрахунок кількості концентрованої хлоридної кислоти, необхідної для приготування робочого розчину

Об'єм концентрованої хлоридної кислоти, необхідної для приготування робочого розчину, обчислити за формулою:

$$v(\text{HCl})_{\text{конц.}} = \frac{1,3 \cdot v(\text{HCl}) \cdot \rho(\text{HCl}) \cdot \omega(\text{HCl})}{\rho(\text{HCl})_{\text{конц.}} \cdot \omega(\text{HCl})_{\text{конц.}}}, \text{ см}^3 \quad (15)$$

де $\rho(\text{HCl})_{\text{конц.}}$, $\omega(\text{HCl})_{\text{конц.}}$ – відповідно густина (г/см^3) і масова частка (част. од.) концентрованої хлоридної кислоти, взятої для приготування робочого розчину; 1,3 – коефіцієнт надлишку, необхідний для проведення синтезу.

2.5 Визначення густини розчину коагулянту

У зважений пікнометр ємністю 10 см^3 або 25 см^3 залити розчин коагулянту охолоджений до 20 $^{\circ}\text{C}$ і зважити з точністю не менше ніж 0,002 г. Густина розчину коагулянту обчислити за формулою:

$$\rho(\text{коагулянт}) = \frac{m(\text{коагулянт} + \text{пікнометр}) - m(\text{пікнометр})}{v(\text{пікнометр})}, \text{ г/см}^3 \quad (16)$$

де $m(\text{коагулянт} + \text{пікнометр})$, $m(\text{пікнометр})$ – відповідно маса заповненого та порожнього пікнометру, г;

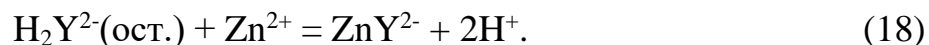
$v(\text{пікнометр})$ – об'єм пікнометру, см^3 .

2.6 Визначення концентрації алюмінію в розчині коагулянту

Приблизно 0,5 г одержаного розчину коагулянту зважити у двох скляних бюксах на аналітичних вагах з похибкою не більше ніж 0,0001 г, кількісно перенести з використанням приблизно 50 см^3 дистильованої води в дві термостійкі колби, кип'ятити з 1,5 – 2 см^3 сульфатної кислоти протягом 5 хв,

прилити в кожну колбу надлишок (10 – 20 см³) розчину трилону Б ($C(\text{Tp}(\text{Б})) = 0,1$ моль/дм³). Об'єм Трилону Б відміряти точно по бюретці! Розчини нагріти до 50 – 60°C і нейтралізувати 10%-вим розчином аміаку по краплині до зміни кольору універсального індикаторного паперу на світло-помаранчевий (рН = 5), прилити по 20 см³ ацетатного буферного розчину (рН = 6,0), далі кип'ятити протягом 3 хв, охолодити під струменем води та титрувати у теплому стані розчином сульфату цинку ($C(\text{ZnSO}_4) = 0,1$ моль/дм³) у присутності порошку ксиленового помаранчевого до переходу забарвлення з лимонно-жовтого до стійкого рожево-помаранчевого. *Обов'язково проводити два паралельних титрування!!!*

У процесі титрування перебігає процес згідно рівнянь 17, 18.



Масову частку алюмінію ($\omega(\text{Al})$) в 1 г коагулянту обчислити за формулою:

$$\omega(\text{Al}) = \frac{(\nu(\text{Tp}) \cdot C(\text{Tp}) - \nu(\text{ZnSO}_4) \cdot C(\text{ZnSO}_4)) \cdot M(\text{Al})}{m \cdot 1000} \cdot 100\%, \quad (19)$$

де m – маса розчину коагулянту, взятого для аналізу, г;

$\nu(\text{Tp})$ – об'єм розчину трилону Б, см³;

$\nu(\text{ZnSO}_4)$ – об'єм розчину ZnSO_4 , витрачений на зворотне титрування, см³;

$C(\text{ZnSO}_4)$ – концентрація розчину ZnSO_4 , моль/дм³;

$C(\text{Tp})$ – концентрація трилону Б, моль/дм³;

$M(\text{Al})$ – молярна маса Al, г/моль;

1000 – коефіцієнт переведу з дм³ до см³.

2.7 Обробка та подання експериментальних даних

Виходячи з обчислених результатів експерименту розрахувати основність гідроксохлориду алюмінію за формулою:

$$\alpha = \frac{3 \cdot C(\text{Al}) - C(\text{HCl})}{C(\text{Al})}, \quad (20)$$

де $C(Al)$, $C(HCl)$ – відповідно концентрація іонів алюмінію та хлору в розчині коагулянту, моль/дм³.

Об'ємномольну концентрацію іонів алюмінію в розчині коагулянту обчислити за формулою:

$$C(Al) = \frac{\omega(Al) \cdot \rho(\text{коагулянт})}{M(Al)}, \text{ моль/дм}^3 \quad (21)$$

де $\omega(Al)$ – масова частка алюмінію в розчині коагулянту, част. од.;

$\rho(\text{коагулянт})$ – густина одержаного розчину коагулянту, г/см³;

$M(Al)$ – молярна маса алюмінію, г/моль.

2.8 Заходи безпеки

2.8.1 Ретельно дотримуватися правил роботи з нагрівальним обладнанням.

2.8.2 Ретельно дотримуватися правил роботи з лугами та кислотами.

2.9 Контрольні запитання

2.9.1 Доведіть переваги використання частково гідролізованих коагулянтів відносно середніх солей-коагулянтів. Наведіть характеристику і хімізм методів одержання частково гідролізованих коагулянтів.

2.9.2 Які речовини використовуються як коагулянти? Охарактеризуйте їх властивості та умови використання.

2.9.3 Охарактеризуйте процеси, на яких ґрунтується коагуляційне очищення води. Запишіть рівняння хімічних реакцій.

Список рекомендованої літератури

1. Запольський А.К. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды / А. К. Запольський, А. А. Баран – Л.: Химия, 1987. – 208 с.

2. Кульский Л. А. Теоретические основы и технология кондиционирования воды / Л. А. Кульский – К.: Наук. думка, 1980. – С. 109 – 251.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №3

ОДЕРЖАННЯ ЙОДИДУ КАЛІЮ

Мета роботи: одержання йодиду калію шляхом взаємодії кристалічного йоду із залізними ошурками. Оцінювання виходу KI в сухому продукті.

3.1 Короткі теоретичні відомості

Йодид калію – безбарвні, зазвичай матові кристали, гігроскопічні, на смак – сильно гіркі, розчинні в 0,75 частинах води, в 12 частинах спирту, в 28 частинах гліцерину.

Окрім спиртових розчинів йоду, одним з йодвмісних препаратів є йодид калію (KI). Йодид калію призначається для внутрішнього застосування у вигляді пігулок або розчинів (мікстур). Через вплив кислотного середовища шлункового секрету на KI утворюється йодгیدрогенова кислота (HI) згідно реакції:



В подальшому кислота (HI) подразнює стінки шлунку і тому, йодид калію призначають разом з гідрокарбонатом натрію ($NaHCO_3$), який цю кислоту нейтралізує.

Йодид калію застосовують також при захворюваннях очей – катаракті, глаукомі, крововиливах у сітківку ока. Через те, що KI сприяє підвищенню розчинності солей Меркурію, йодид калію рекомендують приймати після лікування солями Меркурію для виводу їх з організму. При зовнішньому застосуванні йодиду калію використовують його 10% розчини або мазі.

Як і значна частина йодидів, йодид калію є токсичним лише у випадку споживання значних його кількостей. Постійні споживання або сорбція крізь шкіру можуть призвести до появи йодизму, який супроводжується головним болем, нежиттю, висипом, рідше – слабкістю, анемією та депресією.

Вживання йодиду калію є одним з основних методів лікування захворювань, що викликані дефіцитом йоду.

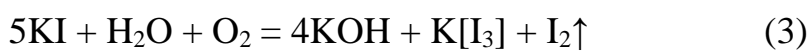
Властивості йодиду калію зменшувати вплив радіації на організм вперше були відкриті у 1954 році, а в 1957 році, після тривалих досліджень, було встановлено, що йодид калію є ідеальним блокатором радіоактивного йоду-131, який розповсюджується довкола ядерних об'єктів і становить головну загрозу для людей та тварин, впливаючи на стан щитоподібної залози.

Йодид калію використовують як індикатор для виявлення окисників, наприклад хлору і озону. Для цього використовують індикаторний папір, що змочений розчином йодиду калію і крохмалю. Вільний йод, який виділяється згідно реакції 2, утворює забарвлену сполуку з крохмалем:



У фотографії використовують йодид калію для виготовлення світлочутливих матеріалів.

При прямому попаданні світла, при контакті із повітрям та з атмосферою вологою порошкоподібна сіль і розчин йодиду калію жовтіють через розклад KI з виділенням I₂ та трійодиду калію:



Отже, за для перешкоди розкладанню йодидів і втратам йоду, зберігати сольові препарати йоду необхідно в добре закритій ємності з темного скла, в сухому, захищеному від прямого світла місці.

Слід відмітити, що порівняно з NaI, KI є більш стійким і менш гігроскопічним.

Одержання йодидів прямою взаємодією йоду з розчинами гідроксидів металів в промисловості не застосовується через труднощі відокремлення йодидів від йодатів. Тому взаємодію розчинів гідроксидів металів з йодом проводять у присутності перекису водню або сірководню:



Вихід йодиду в таких процесах (в перерахунку на йод) складає 96 – 98 %.

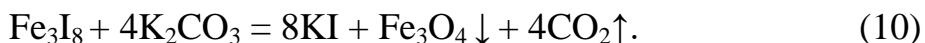
Перспективним також є спосіб отримання йодидів взаємодією йодгیدрогенової кислоти (яку одержують при вилученні йоду із морської рапи) з гідроксидами, карбонатами або хлоридами калію:



Спосіб, який широко застосовується для одержання йодиду калію (натрію) – з йодиду феруму. Йодид феруму отримують шляхом взаємодії елементарного йоду із залізними ошурками у водному середовищі за реакцією:



Розчин йодиду феруму обробляють або лугом, або карбонатом калію (натрію) внаслідок чого утворюється йодид калію (натрію):



Одержання йодидів проводять в чавунних або сталевих реакторах з мішалкою і паровим обігрівом. Розчин карбонату нагрівають до кипіння, а потім повільно додають розчин йодиду феруму. Після 3 – 6 год нагрівання осад Fe_3I_8 декантують, віджимають на фільтр-пресах і промивають водою. Перші промивні води змішують з основним розчином і випарюють до отримання насиченого розчину, з якого в подальшому кристалізують KI. Кристали KI центрифугують, промивають і сушать за температури 100°C.

3.2 Експериментальна частина

Хід роботи

3.2.1. Зважити на технічних терезах 1 г порошкового заліза. Провести розрахунок кількості гранульованого або кристалічного йоду відносно зваженої маси порошкового заліза (реакція 8) за формулою 10. *Для проведення процесу одержання йодиду калію в цій лабораторній роботі слід взяти частину йоду від стехіометрично розрахованої його кількості (задає викладач)!!!* Йод розтерти у порцеляновій ступці у витяжній шафі до порошкоподібного стану.

3.2.2. Перенести залізні ошурки до конічної термостійкої колби ємністю

250 см³ і додати 50 см³ дистильованої води.

3.2.3. Додати зважений йод (під витяжною шафою) невеликими порціями до колби із залізом і водою, ретельно перемішуючи у термостійкому стакані. *Використовувати інший посуд суворо забороняється!!!* Реакційна суміш сильно розігрівається і набуває коричневого кольору. Після додавання останньої порції йоду суміш слід витримати 15 хв.

3.2.4. Відфільтрувати суміш під атмосферним тиском (звичайна лійка) у термостійкий стакан ємністю 250 см³. Нагріти фільтрат до кипіння.

3.2.5. Провести відносно зваженої маси йоду стехіометричний розрахунок кількості необхідного карбонату калію (реакція 10).

3.2.6. Наважку карбонату калію розчинити у 50 см³ дистильованої води.

3.2.7. Додавати розчин карбонату калію малими порціями до нагрітого фільтрату при ретельному перемішуванні скляною паличкою. Нагрівати суміш доти, доки вона не розшарується на світло-сірий осад Fe₃O₄ та знебарвлений розчин KI (реакція 10). Суміш витримати 10 хв без подальшого нагрівання для відстоювання.

3.2.8. Суміш відфільтрувати під вакуумом, осад промити приблизно 50 см³ дистильованої води. Фільтрат повинен бути безколовим (не містити залишків заліза), в протилежному випадку розчин кип'ятити з додаванням ще невеликої кількості K₂CO₃ (від 0,5 г до 1 г) і знову фільтрувати.

3.2.9. Об'єм охолодженого фільтрату виміряти мірним циліндром. Фільтрат з циліндру кількісно перенести до мірної колби об'ємом 250 см³, довести до мітки дистильованою водою та перемішати.

3.2.10. Відібрати аліквоту ($v(\text{аліквота } 1) = 10 \text{ см}^3$) і методом аргентометрії визначити вміст KI ($m(\text{KI})_1$). *Обов'язково провести два паралельних титрування!!!* Для цього до розчину отриманого KI додати 2 – 3 краплі нітратної кислоти ($C(\text{HNO}_3) = 25 \%$), 5 – 6 крапель еозину-Н (0,5 г індикатору розчиняють в 100 см³ 1%-ного розчину NaOH) і титрувати розчином азотнокислого срібла ($C(\text{AgNO}_3) = 0,1 \text{ моль-екв/дм}^3$) до появи осаду скоагульованих пластівців блідо-рожевого кольору. Згідно формули 10

(п. 3.3.2.) розрахувати масу отриманого KI.

2.11. З мірної колби відібрати другу аліквоту ($v(\text{аліквота } 2)$), аліквоту $50 - 70 \text{ см}^3$ **задає викладач**), перенести її до зваженої порцелянової чашки та повністю випарити розчин KI.

2.12. Отримані після випаровування кристали зважити разом з порцеляновою чашкою на технічних терезах і визначити масу KI ($m(\text{KI})$).

2.13. За формулою 11 (п. 3.3.) визначити масу сухого продукту ($m(\text{KI})_2$), в якому містяться KI і домішки.

2.14. Провести технологічні розрахунки (п. 3.4., п. 3.5.).

3.3 Технологічні розрахунки

3.3.1. Визначення маси I_2 для отримання йодиду феруму

$$m(I_2) = \frac{m(\text{Fe}) \cdot 4 \cdot 2 \cdot 127}{3 \cdot 56} \cdot n, \text{ г} \quad (11)$$

де $m(\text{Fe})$ – маса залізних ошурків, що задані в п. 2.1. ($m(\text{Fe}) = 1 \text{ г}$), г;

3,4 – коефіцієнти реакції 8;

2 – індекс йоду в молекулі;

56, 127 – молярні маси атому феруму і йоду відповідно, г/моль;

n – коефіцієнт нестачі йоду від стехіометричної кількості в реакції 8 (**задає викладач** в межах від 0,3 до 0,5).

3.3.2. Визначення маси KI в отриманому розчині методом аргентометрії

$$m(\text{KI})_1 = \frac{v(\text{AgNO}_3) \cdot C(\text{AgNO}_3) \cdot M(\text{KI})}{1000} \cdot \frac{v(\text{KI})}{v(\text{аліквота } 1)}, \text{ г} \quad (12)$$

де $v(\text{AgNO}_3)$ – об'єм розчину азотнокислого срібла, витраченого на титрування, см^3 ;

$C(\text{AgNO}_3)$ – концентрація азотнокислого срібла, витраченого на титрування, моль-екв/ дм^3 ;

$M(\text{KI})$ – молярна маса KI, г/моль;

$v(\text{аліквота } 1)$ – об'єм розчину, взятого для аналізу, см^3 ;

$v(KI)$ – об'єм розчину, який отримали в результаті досліду, см^3 ;

1000 – коефіцієнт переводу дм^3 до см^3 .

3.3.3. Визначення маси сухого продукту методом випарювання

$$m(KI)_2 = m(KI) \cdot \frac{v(KI)}{v(\text{аліквота}2)}, \text{ г} \quad (13)$$

де $v(\text{аліквота}2)$ – аліквота, що взята для випарювання, см^3 .

3.3.4. Визначення виходу КІ в отриманому розчині виходячи з кількості витраченого I_2

Вихід КІ розрахувати згідно формули 14:

$$\psi = \frac{m(KI)_2}{m(KI)_{\text{теор.}}} \cdot 100\%, \quad (14)$$

де $m(KI)_2$ – маса КІ за результатом аналізу (п. 3.3.3.), г;

$m(KI)_{\text{теор.}}$ – теоретична маса КІ, яка визначена за стехіометричним розрахунком згідно рівнянь 9, 10 з врахуванням вихідної маси I_2 .

3.3.5. Визначення вмісту КІ в сухому продукті

Розрахувати вміст КІ (%) згідно формули 14 з використанням попередніх даних.

$$\omega(KI) = \frac{m(KI)_1}{m(KI)_2} \cdot 100\%, \quad (15)$$

3.4. Заходи безпеки

3.4.1. Ретельно дотримуватись загальних правил роботи з кислотами.

3.4.2. Суворо дотримуватися загальних правил роботи з нагрівальним обладнанням. Нагрівання розчинів на електричній плитці проводити тільки в термостійкому посуді і у витяжній шафі.

3.5. Контрольні запитання

3.5.1. Охарактеризуйте фізико-хімічні властивості КІ. Зазначте галузь

використання KI.

3.5.2. Яку сировину використовують для виробництва KI?

3.5.3. Опишіть спосіб одержання KI у виробництві.

3.5.4. Обґрунтуйте розрахунок маси йоду ($m(I_2)$) згідно реакції 10. Оберіть правильні відповіді в наступних питаннях:

– йод використовується: а) у надлишку, б) у нестачі;

– ферум використовується: а) у надлишку, б) у нестачі.

3.5.5. Що називають прекурсорами? Які речовини є прекурсорами в цій лабораторній роботі?

3.5.6. Оберіть правильну відповідь на наступне питання:
використання прекурсорів у нестачі дозволяє:

а) збільшити ступінь їх використання;

б) зменшити затратну складову по використанню прекурсорів;

в) прискорити процес фільтрування розчину Fe_3I_8 ;

г) поліпшити кінетичні характеристики реакційної суміші.

Список рекомендованої літератури

1. Позин М. Е. Технология минеральных солей / М. Е. Позин М.Е. – Л.: Химия, 1970. – 793с.

2. Карякин Ю.В. Чистые химические вещества: Руководство по приготовлению неорганических реактивов и препаратов в лабораторных условиях / Ю. В. Карякин, И. И. Ангелов – М.: Книга по Требованию, 2013. – 408 с.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №4

ОДЕРЖАННЯ ХРОМАТІВ ОКИСНЮВАЛЬНИМ ВИПАЛЮВАННЯМ ХРОМІТІВ

Мета роботи: проведення випалювання CrO_3 в окиснювальних умовах і визначення повноти перетворення CrO_3 в Na_2CrO_4 .

4.1. Короткі теоретичні відомості

Сировиною для виробництва сполук хрому є хроміти і хромовий залізняк – мінерал складу $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ або $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$, який є нерозчинною сіллю мета-хромистої кислоти HCrO_2 . Хром та його сполуки широко використовуються у різних галузях промисловості. У металургійній промисловості випускаються спеціальні хромисті сталі, які характеризуються високою механічною міцністю, жаростійкістю, антикорозійними властивостями. На основі оксидів хрому CrO , Cr_2O_3 , CrO_3 , CrO_4 , CrO_5 , серед яких найбільше практичне значення мають Cr_2O_3 та CrO_3 , одержують металевий хром, карбід хрому, синтетичний каучук. Оксид хрому(III) використовують як абразив, а хромати та дихромати як інгібітори корозії. Хромові галуни, хромпіки та деякі інші сполуки хрому використовують як дубильні речовини. Хромати калію і натрію застосовують як консерванти деревини, як протравлення при зберіганні тканин. Також хромати використовуються як засіб для миття лабораторного посуду, так звана «Хромова суміш». Нерозчинні хромати деяких металів мають яскраві, насичені кольори, тому на їх основі виготовляють фарби: жовті крони (PbCrO_4 , ZnCrO_4 , SrCrO_4), червоний свинцево-молібденовий крон (PbCrO_4 і MoCrO_4), що створює гаму відтінків від рожевого до фіолетового. Хромпіки – основа для виготовлення хромових фарб, каталізаторів. Сполуки шестивалентного хрому використовують як сильні окиснювачі в процесах органічного синтезу – при одержанні алізарину, сахарину, бензойної кислоти, гідрохінону, у виробництвах гуми, пористих пластиків тощо.

До числа головних продуктів у виробництві солей хрому належить хромат натрію. Суміш подрібненого хроміту, соди, доломіту разом з газовою фазою в процесі одержання хромату є складною багатокомпонентною системою. У цій системі за високих температур 1100 – 1200°C разом з газовою та рідинною фазами утворюється велика кількість твердих фаз, склад яких залежить від режиму випалювання. Окиснювальне прожарювання хроміту у присутності соди умовно можна подати рівняннями реакцій:

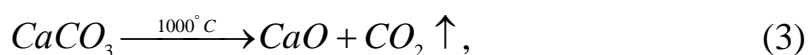


Водночас відбуваються реакції, в результаті яких з'являються інші сполуки: ферити, алюмінати, силікати натрію і кальцію та хромати кальцію.

Оксид феруму, який знаходиться в шихті у вільному стані у складі хромшпінеліду, взаємодіє з Na_2O , CaO та MgO з утворенням феритів (NaFeO_2 , $\text{Ca}(\text{FeO}_2)_2$ і $\text{Mg}(\text{FeO}_2)_2$) і алюмоферритів. Утворюється також ферат натрію Na_2FeO_4 , який розчиняється у рідкій фазі та окиснює Cr(III) . Це сприяє пришвидшенню випалювання за рахунок окиснювальної дії фератів, які виконують роль переносників кисню із газової фази до поверхні частинок хромітів.

Утворення хромату з хроміту є ендотермічним процесом, який потребує витрати значної кількості тепла. Чим вище температура випалювання шихти і чим більший надлишок кисню у печі, тим швидше перебігає окиснення хромітів.

Проникнення кисню до твердих частинок хроміту в процесі окиснення Cr(III) до Cr(IV) за високих температур ускладнюється у гетерогенній системі (Т-Р-Г). Для зменшення надлишку рідинної фази в шихту вводять наповнювачі (крейду, вапняк, доломіт), які при прожарюванні розкладаються за схемами:



Виділення CO_2 за температури 600°C забезпечує високу газопроникну здатність шихти, а CaO є хімічно активним наповнювачем, який витісняє оксид натрію з фериту, алюмінату та силікату натрію, що утворились із компонентів шихти. У подальшому звільнений оксид натрію слугує додатковим реагентом утворення хромату натрію і таким чином збільшується його вихід. Наявність доломітового і вапнякового наповнювачів зумовлює утворення в шихті під час прожарювання – хромату кальцію; хромат магнію майже не утворюється, оскільки ця сполука розкладається при температурі 535°C і тому 90 % MgO перебуває у вільному стані.

Отже, застосування наповнювачів призводить до зменшення кількості соди як реагенту, що вводиться в шихту, а також дає змогу одержати більш чистий продукт. Тому у шихту додають лише 80 – 90 % кальцинованої соди від її стехіометричної кількості.

У лабораторних умовах Na_2CrO_4 одержують сплавленням Na_2CO_3 (марка х. ч.) із Cr_2O_3 (марка х. ч.) в окиснювальному середовищі згідно реакції:



Кількість соди розраховують згідно співвідношення:

$$\frac{2\text{Na}_2\text{CO}_3}{\text{Cr}_2\text{O}_3} = 0,9 \dots 0,95 \text{ від стехіометрії}. \quad (6)$$

Відношення маси Cr_2O_3 до загальної маси шихти (так званий «Тотал») підтримується в діапазоні 13 – 19,5 %, що відповідає максимальному окисненню хромітів:

$$"Total" = \frac{m(\text{Cr}_2\text{O}_3)}{m(\text{шихти})}, \text{ г} \quad (7)$$

$$\text{де } m(\text{шихти}) = m(\text{Cr}_2\text{O}_3) + m(\text{соди}) + m(\text{наповнювач}), \text{ г}. \quad (8)$$

4.4.2. Експериментальна частина

Хід роботи

4.2.1. Одержати у викладача завдання: масу Cr_2O_3 0,2 – 0,5 г, значення «Тоталу» (13 – 19,5 %), схему окиснювального прожарювання (одно-, дво- і тристадійну), температуру 950 – 1100°C і час прожарювання 1– 1,5 год.

Розрахувати масу наповнювача (CaO , BaCO_3 , CaCO_3 , MgCO_3) згідно формули 11.

4.2.2. Провести попередню підготовку вихідних реагентів. Для чого прожарити Cr_2O_3 і Na_2CO_3 (марки х. ч.) за температур 300°C і 120°C відповідно протягом 0,5 год.

4.2.3. Розрахувати необхідну кількість шихти із заданим «Тоталом». Розрахунок маси шихти провести виходячи з того, що маса Cr_2O_3 (марки х. ч.) повинна бути 0,5 – 1 г.

Наприклад: якщо «Тотал» задано – 17%, а маса Cr_2O_3 – 0,5 г, то маса кальцинованої соди Na_2CO_3 розраховується, враховуючи стехіометрію рівняння 5, згідно формули 9:

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{0,5 \cdot 4 \cdot 106}{2 \cdot 152} = 0,682 \text{ , г.} \quad (9)$$

Для систем із наповнювачем:

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,682 \cdot 0,9 = 0,614 \text{ , г.} \quad (10)$$

Далі, виходячи із заданого «Тоталу» (17%), визначити масу наповнювача CaCO_3 згідно формули 7:

$$\frac{0,5}{0,5 + 0,614 + m(\text{CaCO}_3)} = 0,17. \quad (11)$$

Тоді : $m(\text{CaCO}_3) = 1,827 \text{ , г.}$

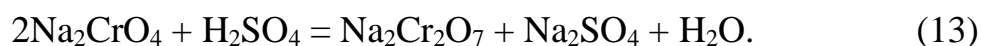
Таким чином маса шихти:

$$m(\text{шихти}) = m(\text{Cr}_2\text{O}_3) + m(\text{Na}_2\text{CO}_3) + m(\text{CaCO}_3), \text{ г.} \quad (12)$$

4.2.4. Приготувати шихту: розраховані та зважені на аналітичних терезах маси компонентів шихти перенести у порцелянову ступку і ретельно розтерти, суміш перенести у порцеляновий тигель (попередньо зважений на аналітичних терезах) і помістити в піч, нагріту до заданої температури. Залишити прожарюватись шихту на заданий час.

4.2.5. Після сплавляння шихти протягом заданого часу тигель охолодити і зважити (тигель вийняти з печі обережно, поступово посуваючи до відкритих дверцят печі, даючи можливість повільно знижувати температуру тигля). За різницею мас тигля із шихтою після спікання і порожнього тигля визначити масу отриманого сплаву.

4.2.6. Провести вилуговування шламу, для чого сплав з тиглю кількісно перенести в стакан, ретельно промиваючи фарфоровий тигель гарячою водою. Для переведення хрому у біхроматну форму одержаний розчин підкислити сульфатною кислотою доти, доки він набуде яскраво-помаранчевого кольору:



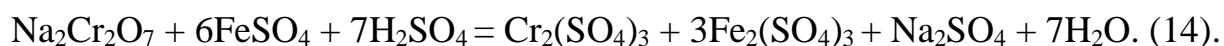
4.2.7. Дати охолонути розчину, кількісно разом зі шламом перенести в мірну колбу ємністю 250 см³ і довести до мітки дистильованою водою.

4.2.8. Одержаний розчин відфільтрувати на вакуум-фільтрі.

4.2.9. Провести аналіз одержаного фільтрату згідно п. 3.

4.3. Визначення вмісту хроматів у розчині біхромату натрію

Відібрати аліквоту 10 см³ із одержаного після фільтрування на вакуум-фільтрі фільтрату в конічну колбу для титрування, додати 5 см³ концентрованої сульфатної кислоти, 4 см³ розчину індикатору фероїну ($\text{C}(\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3\text{SO}_4 = 0,1\%)$) і титрувати розчином FeSO_4 (Солі Мора) ($\text{C}(\text{FeSO}_4) = 0,2$ моль-екв/дм³) до зміни забарвлення аналізованого розчину з блідо-зеленого до яскраво-смагдового згідно реакції 14:



4.3.1. Розрахувати концентрацію отриманого Na_2CrO_4 за формулою:

$$C(\text{Na}_2\text{CrO}_4) = \frac{\nu(\text{FeSO}_4) \cdot C(\text{FeSO}_4) \cdot E(\text{Na}_2\text{CrO}_4)}{\nu(\text{аліквота}) \cdot 2}, \text{ г/дм}^3 \quad (15)$$

де $E(\text{Na}_2\text{CrO}_4)$ – молярна маса еквіваленту Na_2CrO_4 , $\left(\frac{162}{3}\right)$ г-екв/моль;

$\nu(\text{FeSO}_4)$ – об'єм FeSO_4 , якій витратився на титрування, см³.

4.3.2. Розрахувати масу отриманого Na_2CrO_4 за формулою:

$$m(\text{Na}_2\text{CrO}_4) = \frac{(C(\text{Na}_2\text{CrO}_4) \cdot 250)}{1000}, \text{ г.} \quad (16)$$

де 250 – об'єм мірної колби, в яку перенесено розчин біхромату натрію після вилуговування зі шламу, см³.

4.3.3. Розрахувати теоретичний (реакція 5) вихід Na_2CrO_4 згідно формули 17:

$$m(\text{Na}_2\text{CrO}_4)_{\text{теор}} = \frac{m(\text{Cr}_2\text{O}_3) \cdot M(\text{Na}_2\text{CrO}_4) \cdot 2}{M(\text{Cr}_2\text{O}_3)}, \text{ г.} \quad (17)$$

де $m(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ – маса наважки Cr_2O_3 в шихті, г;

$M(\text{Na}_2\text{CrO}_4)$ – молярна маса Na_2CrO_4 , 162 г/моль;

$M(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ – молярна маса Cr_2O_3 , 152 г/моль;

4.3.4. Розрахувати вихід продукту $\omega(\text{Na}_2\text{CrO}_4)$, % згідно формули 18:

$$\omega(\text{Na}_2\text{CrO}_4) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CrO}_4)_{\text{практ.}} \cdot 100}{m(\text{Na}_2\text{CrO}_4)_{\text{теор.}}}, \% \quad (18)$$

4.4. Заходи безпеки

4.4.1. Оксид хрому(III) – токсична речовина, яка має загальну токсичну дію. Особливо небезпечним є потрапляння оксид хрому(III) в дихальні шляхи. Усі роботи з оксидом хрому і сполуками хрому та кальцинованою содою необхідно проводити в спецодязі (захисних окулярах, респіраторях).

4.4.2. Ретельно дотримуватись правил роботи з нагрівальним обладнанням!

4.4.3. Ретельно дотримуватись правил роботи з лугами та кислотами!

4.5. Контрольні запитання

4.5.1. Викладіть теоретичні основи процесу одержання хроматів окиснювальним випалюванням хромітів.

4.5.2. Визначте роль наповнювачів у складі шихти. Наведіть алгоритм розрахунку складових частин шихти.

4.5.3. Охарактеризуйте технологічний режим випалювання шихти і вилуговування спіку.

Список рекомендованої літератури

1. Позин М. Е. Технология минеральных солей / М. Е. Позин М.Е. – Л.: Химия, 1974. – 792с.
2. Васильев В.П. Аналитическая химия. Гравиметрические и титриметрические методы анализа / В. П. Васильев. – М.: Дрофа, 2005. – 366 с.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №5

ОДЕРЖАННЯ ТІОСУЛЬФАТУ НАТРІЮ СУЛЬФІТНИМ СПОСОБОМ

Мета роботи: отримання тіосульфату натрію ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) із сульфіту натрію та сірки. Проведення паралельних досліджень з метою виявлення каталітичної дії етилового спирту в процесі отримання тіосульфату натрію сульфітним способом.

5.1 Короткі теоретичні відомості

Чистий тіосульфат натрію є білим, важким порошком, проте за звичайних умов він перебуває у формі свого пентагідрату $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, який кристалізується з розчинів у вигляді коротких призматичних або продовгуватих кристалів. На сухому повітрі, при 33°C , він втрачає вологу, а при 48°C тіосульфат розчиняється у власній кристалізаційній воді.

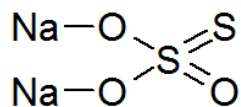
Натрію тіосульфат є сіллю тіосульфатної кислоти. Сама кислота є неміцною і у водних розчинах швидко розкладається внаслідок перебігу наступних реакцій:



Тіосульфат натрію $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, на відміну від тіосульфатної кислоти, є стійкою хімічною сполукою, яка в твердому стані являє собою кристали.

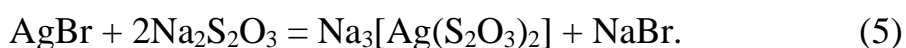
Префікс «тіо-» в назвах солей означає, що один з іонів O^{2-} є заміщеним на іон S^{2-} (див. формулу 4). Отже, у складі тіосульфатів містяться два атоми сульфуру у різних ступенях окиснення, а саме S^{6+} та S^{2-} .





(4)

Використання тіосульфату натрію в промисловості і побуті ґрунтується, головним чином, на його здатності легко до окиснювання, тобто діяти як відновник, а також на здатності утворювати комплексні солі з багатьма металами. Тіосульфат застосовують в шкіряній промисловості для отримання хромової шкіри; в текстильному і паперовому виробництві – для видалення залишків вибілюючої речовини. У кіно- і фото-індустрії натрію тіосульфат виконує функції фіксажу (закріплювача) для фотознімків. Фіксування світлочутливих матеріалів є хімічним процесом переходу нерозчинних галогенідів срібла з світлочутливого шару у фіксуючий розчин в результаті утворення комплексних сполук.



У медицині і ветеринарії натрію тіосульфат використовують для виробництва ліків та антидотів.

Існує три основних способи отримання тіосульфату натрію:

5.1.1 Полісульфідний спосіб – окиснювально-відновна взаємодія натрію полісульфіду з натрію бісульфітом:



5.1.2 Сульфідний спосіб – взаємодія натрію сульфідіду з розчином натрію карбонату у присутності сульфур(IV) оксиду:



5.1.3 Сульфітний спосіб – взаємодія сульфіта натрію із елементарною сіркою:



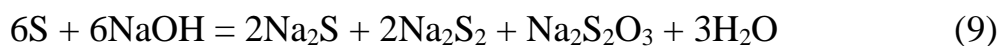
У цій лабораторній роботі натрію тіосульфат отримують саме сульфітним способом шляхом кип'ятіння розчину натрію сульфіту з розмеленою сіркою.

У реальних промислових умовах технологія отримання натрію тіосульфату сульфітним способом складається із наступних основних стадій:

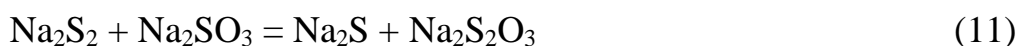
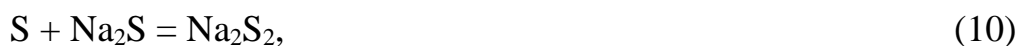
підготовка сірки (розмелювання); підготовка розчину натрію сульфіту; реакція утворення тіосульфату натрію у вигляді розчину; усереднення розчину тіосульфату натрію; очищення розчинів від домішок; кристалізація тіосульфату натрію, виділення натрію тіосульфату у вигляді кристалогідратної або безводної солі.

Сульфітний спосіб є найбільш простим способом отримання тіосульфату натрію, проте, навіть розмелена сірка доволі повільно реагує із сульфітом натрію згідно реакції 8. Для технологічно прийняттого перебігу реакції 8 необхідні умови, за яких сірка активується і протягом взаємодії перебуває в активному стані. Такий стан досягається додаванням до технологічного розчину невеликих кількостей лугу, якій утворює проміжні сполуки із сіркою, які в свою чергу здатні легко віддавати сірку сульфіту з утворенням тіосульфату натрію. У цьому випадку луг виконує функції, подібні функціям каталізатора. Іншою сполукою, яка виконує каталітичну дію і також прискорює реакцію (8) є етиловий спирт.

Активаційну дію лугу щодо сірки можна представити наступною хімічною схемою:



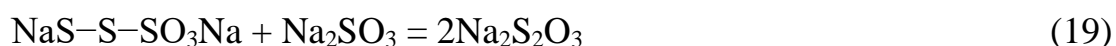
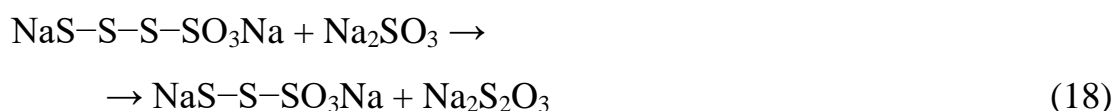
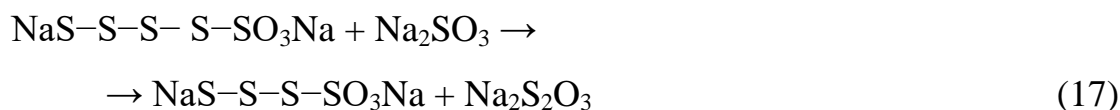
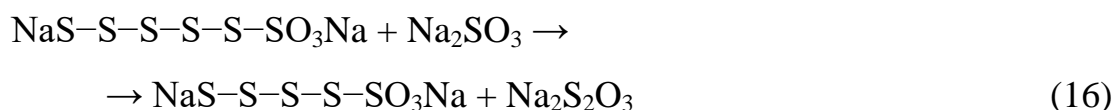
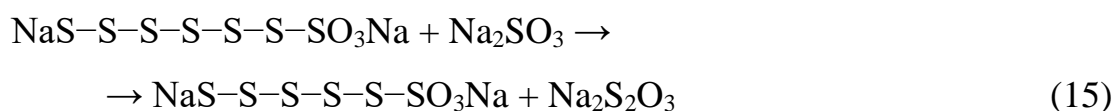
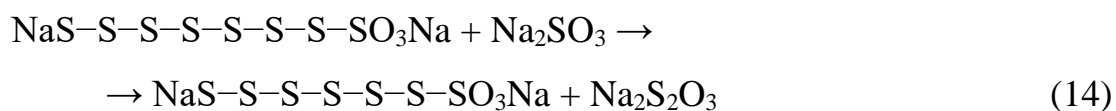
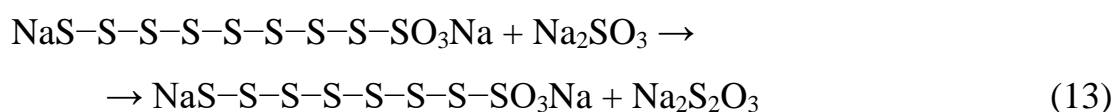
Паралельно сірка утворює натрію сульфід, натрію дисульфід, які реагують з натрію сульфідом з утворенням натрію тіосульфата.



Таким чином, проміжні сполуки – натрію дисульфід та натрію сульфід приймають участь у транспортуванні сірки у замкненому циклі.

Разом з утворенням натрію тіосульфату, має місце побічне накопичення невеликих кількостей політіонатів (натрію тетратіонату – $Na_2S_4O_6$ і натрію пентатіонату – $Na_2S_5O_6$). Політіонати є нестійкими сполуками, які здатні розкладатися з виділенням елементарної сірки. Ця новоутворена сірка є небажаною домішкою до натрію тіосульфату і суттєво знижує якість цільового продукту.

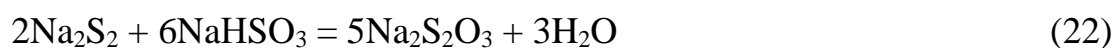
Найбільш вірогідний механізм взаємодії елементарного сульфуру з розчином натрію сульфїту полягає в тому, що циклооктасїрка (S₈) руйнується і через утворення ряду проміжних сполук зв'язується в натрію тіосульфат.



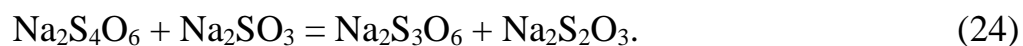
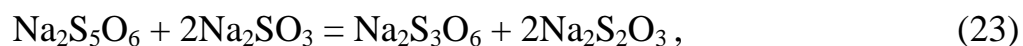
Сумарне рівняння:



Стадія усереднення складу розчину натрію тіосульфату необхідна для перевodu накопичених проміжних сполук Na₂S₂ і Na₂S у сполуки Na₂SO₃ і Na₂S₂O₃. Усереднення ведуть за допомогою введення натрію бісульфїту:



У подальших стадіях виробництва необхідна наявність у розчині – сульфїту натрію, так як він є стабілізатором розчину. За його допомогою нестійкі політіонати переходять у стійкий політіонат – тритіонат натрію за реакціями:



Додавання гідрогенсульфіту таким чином суттєво збільшує ступінь перетворення сульфур, що є економічно доцільним.

5.2 Експериментальна частина

Хід роботи

Схема лабораторної установки

5.2.1. Аналіз провести для визначення масової частки зв'язаної в кристалогідрат води. Для цього зважити на аналітичних терезах наважку сульфиту натрію (Na_2SO_3) – g (г) (масу наважки Na_2SO_3 розрахувати відповідно для приготування розчину концентрацією $(0,07 \div 0,1)$ моль/дм³). Перенести наважку в мірну колбу ємністю 100 см³ (v_k), довести до мітки дистильованою водою, відібрати аліквоту 10 см³ в колбу для титрування і провести аналіз на вміст сульфиту натрію за методикою (п. 3). Тоді, якщо маса наважки кристалогідрату Na_2SO_3 – g (г), а маса чистого Na_2SO_3 у наважці (згідно титруванню за аналізом (п. 3)) – m (г), то маса води у наважці є різницею g і m , яку позначимо як a (г):

$$a \text{ (г)} = g \text{ (г)} - m \text{ (г)}. \quad (25)$$

Вміст води у кристалогідраті:

$$\omega(\text{H}_2\text{O})\% = (a / g) \cdot 100\%. \quad (26)$$

5.2.2. Сірку ретельно розтерти у порцеляновій ступці. Зважити на аналітичних терезах дві наважки сірки однакової маси (2 – 3 г, **задає викладач**).

5.2.3. Використовуючи рівняння реакції одержання тіосульфату натрію (8), розрахувати стехіометричну масу сульфиту натрію, необхідну для проведення реакції отримання тіосульфату. Зробити перерахунок маси наважки сульфиту натрію, яку необхідно взяти для реакції, враховуючи вміст в сульфиті води (в реакцію вступає безводний сульфит натрію!!!)

5.2.4. Розраховані та зважені наважки солі Na_2SO_3 перенести в круглодонні колби (1, 1') установки (див. рис.1). Скляній колби (1, 1') є термостійкими реакторами, які мають зворотні холодильники (2, 2'). Реакційну

суміш підігрівають до температури кипіння на електроплитці закритого типу (3, 3'). Розігрівання реакційної суміші слід проводити повільно, поступово підвищувати температуру для запобігання бурхливого скіпання суміші і викиданню сірки з реакційного середовища! Установку змонтувати на штативі (4, 4'). Додати 150 см³ дистильованої води в кожен колбу. Нагріти колби до повного розчинення сульфіту натрію, періодично перемішуючи розчин скляною паличкою.

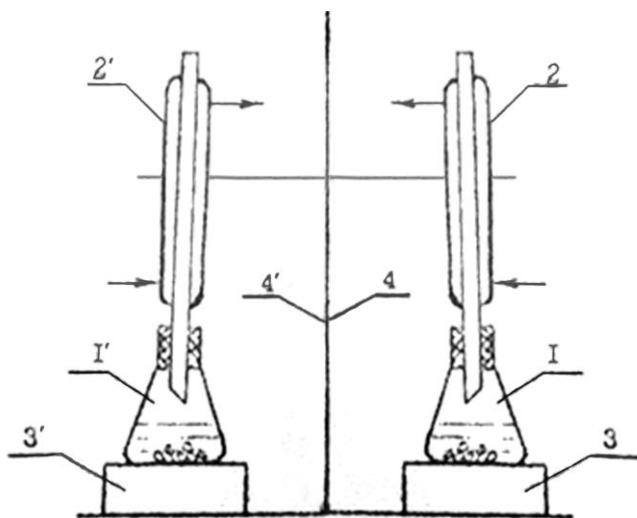


Рис.5.1. Схема установки синтезу тіосульфату натрію

5.2.5. Перенести одну з наважок розтертої сірки у чашку Петрі, додати декілька краплин етилового спирту, перемішати. Обережно шпателем перенести суміш сірки зі спиртом у круглодонну колбу (1) з розчиненим сульфідом натрію, а другу наважку сірки перенести в колбу (1'), не додаючи етилового спирту.

5.2.6. Реактори ущільнити пробками зі зворотними холодильниками (2, 2') і включити охолоджувальну воду.

5.2.7. Реакційні суміші кип'ятити протягом 45 – 60 хвилин, після чого реактори зняти, охолоджувати спочатку на повітрі, а потім під струменем води.

5.2.8. Після охолодження обидва розчини реакційних сумішей відфільтрувати на лійці Бюхнера. Кількісно, промиваючи осад на лійці, перенести об'єми одержаних розчинів в мірні колби на 200 см³, довести до мітки.

5.2.9. Проаналізувати розчини тіосульфату натрію, одержаних двома способами за допомогою йодометричної методики (п. 4).

5.3 Методика аналізу на вміст сульфіту натрію

У колбу для титрування перенести піпеткою 10 см³ приготованого розчину сульфіту натрію, 100 см³ дистильованої води, додати піпеткою 25 см³ (ν(I)) розчину йоду (0,1 моль-екв/дм³). Перемішати, закрити пробкою та залишити в темному місці на 10 хв. Титрувати розчином тіосульфату натрію (0,1 моль-екв/дм³) до появи блідо-жовтого забарвлення. Додати 2 см³ крохмалю і продовжувати титрувати тіосульфатом натрію до повного знебарвлення розчину.



Провести обчислення вмісту (%) Na₂SO₃ за формулою:

$$\omega(\text{Na}_2\text{SO}_3) = \frac{C_1 \cdot M_{\text{екв}} \cdot \left(\nu(I) - \frac{C_1 \cdot \nu_1}{C_2} \right)}{g \cdot 1000} \cdot \frac{\nu_k}{\nu_a} \cdot 100\% , \quad (29)$$

де $M_{\text{екв}}$ – маса еквіваленту Na₂SO₃, г-екв/моль (63 г/моль);

ν_1 - об'єм Na₂S₂O₃, який пішов на титрування надлишку I₂, см³;

C_1, C_2 – концентрація розчину Na₂S₂O₃ та розчину I₂ відповідно, моль-екв/дм³;

ν_a – об'єм аліквоти Na₂SO₃, см³;

1000 – коефіцієнт переведу дм³ до см³.

Обчислити масову долю води в наважці Na₂SO₃ за формулою 26.

5.4 Розрахунок кількості тіосульфату натрію

Відібрати дві аліквоти розчину тіосульфату натрію по 10 см³ та перенести їх у дві колби для титрування. В одну з колб додати 8 – 10 см³ формаліну (C(CH₂O) = 40%) для зв'язування сульфіту натрію, який не прореагував (об'єм відміряти циліндром), а в другу колбу – не додавати.

У колбу з формаліном, додати 1 – 2 краплі індикатору фенолфталеїну. Поява малинового забарвлення свідчить про присутність лугу у розчині згідно реакції:



Луг нейтралізувати розчином оцтової кислоти (C(CH₃COOH) = 10%), приливати поступово до знебарвлення розчину і, додатково додати 2 – 3 см³ надлишок кислоти.

Далі до першої та другої колб додати по 1– 2 см³ крохмалю як індикатора і титрувати розчином йоду (C(I₂) = 0,1 моль-екв/дм³) при постійному перемішуванні до появи стійкого забарвлення у синій колір розчину у колбі, який не зникає продовж 30 секунд.

Провести обчислення маси Na₂S₂O₃ у розчину (G, г) в двох колбах за формулою (31):

$$G(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{C_2 \cdot v_2 \cdot M_{\text{екв}}^*}{1000} \cdot \frac{v_k}{v_a}, \quad (31)$$

де $M_{\text{екв}}^*$ – маса еквіваленту Na₂S₂O₃, г-екв/моль (79 г/моль);

v_2 - об'єм розчину I₂, який пішов на титрування, см³;

C_2 – концентрація розчину I₂, моль-екв/дм³;

v_a – об'єм аліквоти Na₂S₂O₃, см³;

v_k – об'єм отриманого Na₂S₂O₃ (200 см³), см³.

Розрахувати ступень перетворення сульфору в тіосульфат, виходячи з різниці кількостей тіосульфату в двох колбах (формулу для розрахунку вивести самостійно).

5.5 Заходи безпеки

5.5.1. Суворо дотримуватися правил роботи з нагрівальним обладнанням.

5.5.2. Дотримуватися правил роботи з лугами та кислотами.

5.6 Контрольні запитання

5.6.1. З яких основних етапів складається технологічний процес отримання тіосульфату натрію сульфідним способом?

5.6.2. Обґрунтуйте допоміжну дію етилового спирту в процесі одержання тіосульфату натрію.

5.6.3. Опишіть роль проміжних речовин в процесі утворення тіосульфату натрію.

5.6.4. Напишіть основні хімічні реакції цього процесу.

Список рекомендованої літератури

1. М. Е. Позин. Технология минеральных удобрений и солей. – М. : Химия, 1987. – 277 с.

2. Вассерман И.М. Производство минеральных солей.– Л.: Гозхимиздат, 1954. – 350с.

3. Т.Г. Ахметов, В.М. Бусыгин, Л.Г. Гайсин, Р.Т. Порфирьева Химическая технология неорганических веществ.– М.: Химия, 1998. – 488 с.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 6

СИНТЕЗ АМІАЧНОЇ СЕЛІТРИ

Мета роботи: дослідження процесу віддування аміаку з аміачної води. Одержання аміачної селітри з аміаку і сульфатної кислоти.

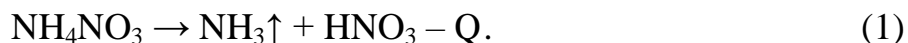
6.1 Короткі теоретичні відомості

Аміачна селітра, або нітрат амонію, $\text{NH}_4 \text{NO}_3$ – кристалічна речовина білого кольору, що містить 35% азоту в амонійній і нітратній формах, обидві форми нітрогену легко засвоюються рослинами, тому аміачну селітру застосовують у великих масштабах як мінеральне добриво. Нітрогену належить винятково важлива роль у життєдіяльності рослин: він входить до складу хлорофілу, що є акцептором сонячної енергії, і білка, необхідного для побудови живої клітини. Рослини можуть споживати тільки зв'язаний нітроген – у формі нітратів, солей амонію або амідів. Сучасне інтенсивне землеробство вже не може існувати без додаткового внесення в ґрунт добрив, що містять нітроген. Нітратні добрива відрізняються один від одного за змістом в них нітрогену, за формою сполук нітрогену (нітратні, амонійні, амідні), фазового стану (тверді і рідкі), розрізняють також фізіологічно кислі і фізіологічно лужні добрива. Застосовується для мінерального живлення культур при основному, передпосівному внесенні та для підживлення сільськогосподарських культур. Найбільша ефективність досягається при використанні аміачної селітри для ранньовесняного підживлення озимої пшениці, озимого ріпаку а також для внесення поверхнево чи локально до посіву або при посіві ярих культур, підживлення технічних, овочевих та баштанних культур. Високий ефект виходить при спільному внесенні з фосфором та калієм. Заборонено аміачну селітру вносити під огірки, кабачки, патисони та гарбузи, так як сприяє накопиченню нітратів!

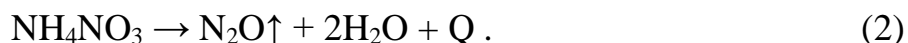
Популярність аміачної селітри пояснюється його універсальністю, так як це добриво повсюдно використовується в сільському господарстві для будь-яких культур та на всіх видах ґрунтів.

Чиста аміачна селітра є не чутливою до поштовхів, ударам та тертю. Однак, за певних умов нітрату амонію властива вибухонебезпечність, що і використовується для виробництва аміачно-селітрових вибухових речовин, які вибухають лише через дію детонатору. Вибухи чистої аміачної селітри можуть бути пов'язані в основному або впливом детонатора, або термічним розкладом нітрату амонію у замкнутому просторі. Вибухонебезпечність аміачної селітри зростає у присутності мінеральних кислот і металів в порошкоподібному стані, які легко окиснюються (алюміній, цинк, свинець, нікель, мідь, кадмій).

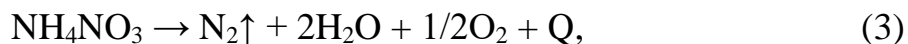
При нагріванні нітрат амонію починає розкладатися згідно рівняння:



За температури 200 – 270 °С розкладання перебігає за схемою:



А при швидкому нагріванні до високих температур відбувається реакція:



що відповідає вибуховому розкладанню аміачної селітри.

Реакція протікає бурхливо з виділенням великої кількості тепла. Проведення такого процесу в кустарних умовах вкрай небезпечно!!! За умови збільшення розміру частинок і вологості аміачної селітри – її вибухонебезпечність значно падає. Селітра, яка містить більш ніж 3% води, не вибухає навіть за наявності дії детонатора.

Після утворення розчину аміачної селітри, зазвичай з концентрацією 83%, зайва вода випаровується до стану розплаву, в якому вміст нітрату амонію становить 95 – 99,5 % залежно від сорту готового продукту. Для використання в якості добрива розплав гранулюється в розпилювальних апаратах, сушиться, охолоджується і покривається ПАР для запобігання злежування. Колір гранул варіюється від білого до безбарвного. Нітрат амонію для застосування в хімії зазвичай зневоднюється, так як він дуже гігроскопічний.

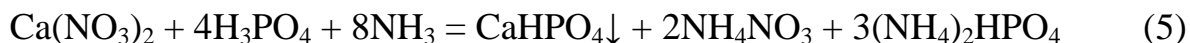
Нітрофосфатний спосіб також відомий як спосіб Одда, названий так на честь норвезького міста, в якому був розроблений цей процес. Він застосовується безпосередньо для отримання азотних і азотно-фосфорних добрив з широко доступної природної сировини. При цьому протікають наступні процеси:

6.1.1. Природний фосфат кальцію (апатит) розчиняють в азотній кислоті:



6.1.2. Отриману суміш охолоджують до 0°C, при цьому нітрат кальцію кристалізується у вигляді тетрагідрату - $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, і його відокремлюють від фосфорної кислоти.

6.1.3. На отриманий нітрат кальцію, що не очищений від фосфорної кислоти, діють аміаком, отримуючи в результаті нітрат амонію:



Велика частина нітрату амонію використовується як азотне добриво, або як напівпродукт для отримання інших добрив.

Для сільського господарства аміачна селітра випускається у вигляді гранул сферичної форми. Серед всіх добрив вона займає перше місце по використанню в сільському господарстві, яке становить 55 – 60 % ринку мінеральних добрив. Володіє високою гігроскопічністю, щоб не злежувалося додають добавки поглинають вологу: мелений вапняк, крейда, фосфоритне борошно, фосфогіпс.

Аміачна селітра добре розчиняється у воді і має велику гігроскопічність (здатність поглинати вологу з повітря). Це є причиною того, що гранули добрива розпливаються, втрачають свою кристалічну форму, відбувається злежування добрив, сипкий матеріал перетворюється на тверду монолітну масу.

6.2 Експериментальна частина

Хід роботи

6.2.1. Робота виконується на установці, зображеної на рисунку 6.1. Для визначення коефіцієнту віддування аміаку слід підготувати термостат:

заповнити резервуар водопровідною водою більш ніж на половину, увімкнути пристрій в електромережу, тумблером виставити середню ступінь нагріву. Довести температуру води до 50 °С, після чого вимкнути нагрівання.

6.2.2. Провести аналіз аміачної води на вміст аміаку згідно п. 6.3.

6.2.3. Забезпечити подачу повітря у десорбер, приєднавши компресор шлангом на штуцер входу десорберу. Після чого приєднати на вихідний штуцер десорбера шланг, через який відганяється аміак у реактор (див. рис. 6.1).

6.2.4. У десорбер, наповнений скляними трубками для збільшення площі контакту аміачної води і повітря, перенести 100 см³ вихідної аміачної води (відміряти мірним циліндром). Ущільнити десорбер кришкою, поставити у попередньо нагріту водяну баню. Увімкнути компресор і пропускати повітря через аміачну воду продовж 30 хв, протягом чого буде відганятися аміак.

6.2.5. Через 30 хв вимкнути компресор, зняти кришку з десорбера, відібрати піпеткою 10 см³ аміачної води для аналізу.

6.2.6. Провести аналіз аміачної води на вміст аміаку згідно п. 6.3. Визначити ступінь віддувки аміаку R, мас. од. (п.6.3).

6.2.7. Уточнити концентрацію ($\approx 56\%$) концентрованої нітратної кислоти ($\omega(\text{HNO}_3)_{\text{конц}}$, %). Для цього з'ясувати довідникове значення густини концентрованої нітратної кислоти (кг/м³) і підібрати відповідний ареометр.

Налити в циліндр 100 см³ концентрованої нітратної кислоти під витяжною шафою, занурити в кислоту ареометр, зафіксувати значення густини. За отриманим показником густини уточнити масову частку HNO_3 ($\omega(\text{HNO}_3)_{\text{конц}}$, %) у нітратній кислоті.

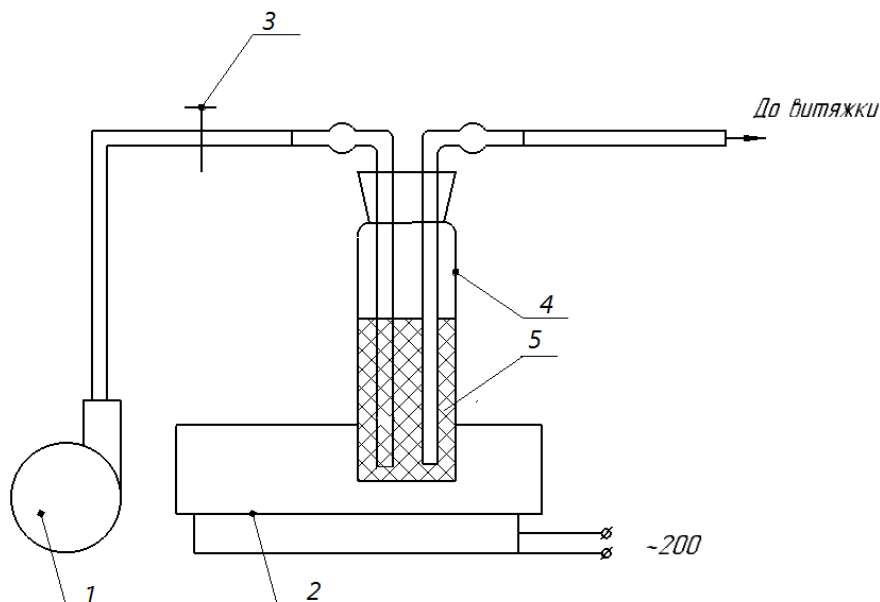


Рис. 6.1. Схема лабораторної установки для віддудки аміаку:
компресор (1); термостат (2); кран (3); десорбер (4);
скляні палички (5)

6.2.8. Приготувати 150 г розчину HNO_3 із масовою часткою HNO_3 від 30 до 40 % ($\omega(\text{HNO}_3)_{\text{розв}}$, %) (задає викладач). Для цього розрахувати масу ($m(\text{HNO}_3)_{\text{конц}}$) та об'єм концентрованої нітратної кислоти ($V(\text{HNO}_3)_{\text{конц}}$) і масу та об'єм води ($m(\text{H}_2\text{O})$ і $V(\text{H}_2\text{O})$ відповідно), необхідних для приготування розчину, згідно формул 6, 7, 8, 9.

$$m(\text{HNO}_3)_{\text{конц}} = \frac{150 \cdot \omega(\text{HNO}_3)_{\text{розв}}}{\omega(\text{HNO}_3)_{\text{конц}}}, \text{ г} \quad (6)$$

$$V(\text{HNO}_3)_{\text{конц}} = \frac{m(\text{HNO}_3)_{\text{конц}}}{\rho(\text{HNO}_3)_{\text{конц}}}, \text{ см}^3 \quad (7)$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 150 - m(\text{HNO}_3)_{\text{конц}}, \text{ г} \quad (8)$$

де 150 – маса розчину HNO_3 з масовою часткою HNO_3 від 30 до 40 %, г;

$\omega(\text{HNO}_3)_{\text{розв}}$ – масова частка розведеної нітратної кислоти для синтезу (30 – 40 %), %;

$\omega(\text{HNO}_3)_{\text{конц}}$ – уточнена масова частка концентрованої нітратної кислоти, %.

Якщо прийняти густину води за 1 кг/м^3 , тоді:

$$V(H_2O) = m(H_2O) \cdot 1, \text{ см}^3. \quad (9)$$

6.2.9. Відміряти циліндром розрахований об'єм води і кислоти та змішати їх у склянці, перемішати розчин скляною паличкою. Визначити концентрацію приготованої нітратної кислоти згідно п.6. 4.

6.2.10. Визначити об'єм нітратної кислоти, який потрібно залити в реактор. Розрахувати кількість моль NH_3 , яка віддувається зі 100 см^3 аміачної води продовж 30 хв (п. 6.2. 1. – 6.2. 5.).

$$\nu(\text{NH}_3) = \frac{C(\text{NH}_3)_{\text{вих}} - C(\text{NH}_3)_{\text{кінц}}}{17 \cdot 10} \cdot R, \text{ моль}, \quad (10)$$

де $C(\text{NH}_3)_{\text{вих}}$ – концентрація аміаку у вихідному розчині аміаку до віддувки, г/дм^3 ;

$C(\text{NH}_3)_{\text{кінц}}$ – концентрація аміаку у розчині аміаку після віддувки, г/дм^3 ;

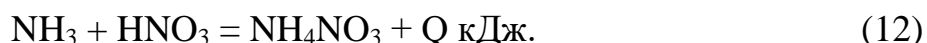
17 – молярна маса аміаку, г/моль ;

R – коефіцієнт віддувки аміаку з аміачної води, мас. од.

Тоді об'єм нітратної кислоти визначити згідно формули 11.

$$V(\text{HNO}_3) = \frac{\nu(\text{NH}_3)}{C(\text{HNO}_3)} \cdot 1000, \text{ см}^3 \quad (11)$$

6.2.11. Провести синтез аміачної селітри згідно реакції 12 на лабораторній установці (рис. 6.2).



6.2.12. Переконатися, що крани 6, 10 реактора-нейтралізатора закриті, приготований розчин (п. 6.2.8., 6.2.9.) нітратної кислоти перенести в реактор-нейтралізатор 8. Залити аміачну воду в десорбер аміаку 4, який поставити в термостат 2, нагрітий до 50°C . Увімкнути компресор 1, поступово відкрити кран 9. Проводити віддувку аміаку заданий час (задає викладач). По закінченню процесу синтезу аміаку відібрати пробу аміачної селітри з реактора-нейтралізатора для аналізу ($V(\text{проби}) = 10 \text{ см}^3$). Для цього вимкнути насос 1, перекрити кран 6, відкрити кран 10, відібрати пробу, закрити кран 10.

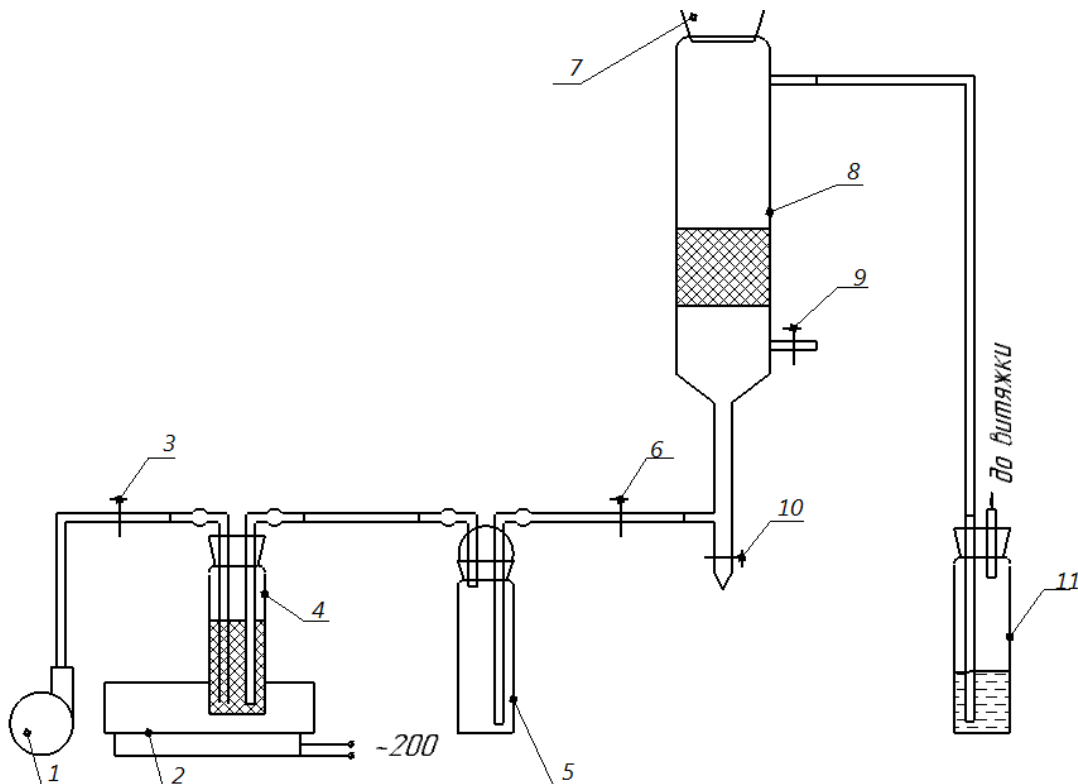


Рис.6.2. Схема лабораторної установки для синтезу аміачної селітри:

компресор (1); термостат (2); кран (3, 6, 9, 10); десорбер (4);

буферна склянка Дрекслея (5); скляна пробка (7) ;

реактор-нейтралізатор (8); поглинач викидних газів

(склянка Дрекслея з водою) (11);

6.2.13. Вимкнути насос 1, перекрити кран 6, відкрити кран 10, злити аміачну селітру в стакан, ретельно промити водою реактор-нейтралізатор. Спорожнити десорбер і поглинач, промити водою.

6.3 Аналіз аміачної води на вміст аміаку

6.3.1. Відібрати пробу аміачної води ($V(\text{проби}) = 10 \text{ см}^3$), перенести в мірну колбу об'ємом 250 см^3 , попередньо до половини заповненої дистильованою водою, довести до мітки і, заклавши пробкою, перемішати.

6.3.2. Вміст аміаку визначається прямим титруванням. Аліквоту приготованого розчину аміачної води (п. 3.1.) об'ємом 25 см^3 ($V(\text{аліквоти})$) титрують розчином хлоридної кислоти ($C(\text{HCl}) = 1 \text{ моль/дм}^3$) в присутності

індикатора метилоранж до переходу жовтого забарвлення на рожеве. Концентрацію аміаку обчислюють згідно формули 13.

$$C(NH_3) = \frac{v(HCl) \cdot N(HCl) \cdot E(NH_3) \cdot 250 \cdot 1000}{V(\text{проби}) \cdot V(\text{аліквоти})}, \text{ г/дм}^3 \quad (13)$$

де $v(HCl)$ – об'єм хлоридної кислоти ($C(HCl) = 1$ моль/дм³), який пішов на титрування;

$N(HCl)$ – концентрація еквіваленту HCl , моль-екв/дм³;

$E(HCl)$ – молярна маса еквіваленту HCl , г/моль;

250 – об'єм мірної колби, взятої для приготування розчину аміачної води для аналізу, см³;

1000 – коефіцієнт переведу, з см³ до дм³.

6.3.3. Визначити ступінь віддудки аміаку R , мас. од.

$$R = \frac{C(NH_3)_{\text{вих}} - C(NH_3)_{\text{кінц}}}{C(NH_3)_{\text{вих}}}, \text{ мас. од.} \quad (14)$$

де $C(NH_3)_{\text{вих}}$ – вихідна концентрація аміаку у аміачній воді, г/дм³;

$C(NH_3)_{\text{кінц}}$ – концентрація аміаку у аміачній воді після віддудки, г/дм³.

6.4 Аналіз нітратної кислоти

6.4.1. Відібрати піпеткою пробу розчину нітратної кислоти 5 см³ ($V(\text{проби})$) і перенести в мірну колбу на 200 см³, довести до мітки дистильованою водою і, закривши колбу пробкою, перемішати. Відібрати піпеткою 10 см³ ($V(\text{аліквоти})$) розчину і перенести в конічну колбу. Титрувати $NaOH$ ($C(NaOH) = 0,1$ моль-екв/дм³) в присутності індикатора метилового червоного до зміни забарвлення із рожевого на жовте.

$$C(HNO_3) = \frac{v(NaOH) \cdot C(NaOH) \cdot 200}{V(\text{проби}) \cdot V(\text{аліквоти})}, \text{ моль/дм}^3 \quad (15)$$

де $v(NaOH)$ – об'єм гідроксиду натрію, який пішов на титрування, см³;

$C(NaOH)$ – нормальна концентрація $NaOH$ ($C(NaOH) = 0,1$ моль-екв/дм³);

200 – об'єм мірної колби, взятої для приготування розчину нітратної кислоти для аналізу, см³.

6.5 Заходи безпеки

6.5.1. Ретельно дотримуватися правил роботи із кислотами. Під час приготування робочого розчину *пам'ятайте, що концентровані кислоти необхідно обережно приливати у воду!!!*

6.5.2. Роботи з леткими речовинами слід проводити виключно у витяжній шафі.

6. Контрольні запитання

6.6.1. Охарактеризуйте фізико-хімічні властивості аміачної селітри.

6.6.2. Яку сировину використовують для виробництва аміачної селітри?

Список рекомендованої літератури

1. Позин М. Е. Технология минеральных солей / М. Е. Позин М.Е. – Л.: Химия, 1974. – 792с.